FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

CALORIMÉTRIE & THERMOMÉTRIE



THESE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS POUR L'AGRÉGATION
(Section de Chimie et de Physique)

PAR

Le Docteur Th. MALOSSE
Agrégé des Écoles supérieures de pharmacie,
Membre de l'Académie des sciences et lettres de Montpellier,
Officier du Medjidié.

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
A. DAVY, SUCCESSEUR DE A. PARENT,
52, RUE MADAME, ET RUE CORNEILLE, 3.

1886

CONCOURS D'AGRÉGATION

SECTION DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE

Membres du Jury :

Président : M. GAVARRET.
Juges : MM. REGNAULD.
GAUTIER, *membre de l'Académie de médecine.*
GARIEL, *membre de l'Académie de médecine.*
CROLAS.
MOITESSIER.

Candidats :

PHYSIQUE	CHIMIE	PHARMACIE
MM. DIDELOT.	MM. VILLEJEAN.	MM. FLORENCE.
LAURET.	LAMBLING.	THIBAUT.
MALOSSE.	HUGOUNENQ.	
BOREL.	GUÉRIN.	
	MORELLE.	

DU MÊME AUTEUR :

Étude de la série $C^n H^{2n}$.

Sur l'Ammi visnaga.

Les propriétés optiques des liquides et leur application à l'analyse.

De la transmission de la lumière par les dissolutions colorées et de son application analytique.

Manipulations de physique à l'usage des étudiants en médecine et en pharmacie. (Chez Savy, 1886.)

CALORIMÉTRIE ET THERMOMÉTRIE

INTRODUCTION.

Le principe posé par Lavoisier : « rien ne se perd, rien ne se crée dans la nature », conduit à cette conséquence, base de la physique actuelle : tous les phénomènes dont la matière est le siège sont des phénomènes de mouvement, mouvements différents d'ailleurs dans leur forme, leur durée, leur mode de propagation, etc., suivant la classe des phénomènes auxquels ils donnent naissance.

Si ces mouvements sont bien connus, en ce qui concerne les phénomènes sonores et lumineux, la science est moins avancée en ce qui est relatif à la chaleur et surtout à l'électricité. Aussi nous trouvons-nous, dès le début de notre travail, en présence d'une difficulté pour définir les grandeurs physiques dont nous devons nous occuper, et ramener à une seule les définitions diverses qui ont été données de la température.

On mesurait déjà la température avant qu'on eût émis aucune idée théorique sur la nature de la chaleur, et, malgré les travaux de savants tels que Carnot, Mayer, Joule, Thomson, Clausius, Hirn, etc., on ne peut encore dire avec certitude ce que représente exactement la température telle qu'on avait appris à la mesurer avant l'établissement de la théorie mécanique de la chaleur. Aussi ne nous attacherons-nous pas à reproduire toutes les définitions théoriques qui ont été don-

nées et dont quelques-unes sont absolument différentes entre elles : Pour M. R. Pictet, par exemple, la température représente « la longueur de l'oscillation calorique des molécules d'un corps » (1); pour beaucoup de physiciens au contraire, la température serait simplement fonction de la force vive moyenne des molécules du corps.

Toutes ces définitions d'ailleurs, que ce soit celle de Pictet, de Krœnig, de Thomson, etc., concordent d'une manière satisfaisante avec l'expérience. Cette concordance ne doit pas étonner, malgré la diversité des interprétations théoriques qui ont conduit aux diverses définitions, car, ainsi que nous l'établirons plus loin : « pour que des nombres puissent représenter des températures il suffit, à la rigueur, qu'ils aient même valeur pour des corps en équilibre de température, et il est permis de les définir par tel ordre de considérations que l'on voudra (2). »

Mentionnons que dans une communication toute récente, M. Hirn semble remettre en question le principe même de la théorie cinétique des gaz. Il ne saurait entrer dans notre idée de préjuger l'issue du débat scientifique actuellement ouvert et c'est là pour nous une raison de nous abstenir de parler plus longuement de la température envisagée théoriquement, estimant d'ailleurs que tel n'est pas le point de vue auquel nous devons nous placer pour notre travail.

Ajoutons avant d'aborder réellement notre sujet de thèse que la calorimétrie et la thermométrie sont presque inséparables l'une de l'autre. Mais comme toute méthode calorimétrique comporte l'emploi d'un thermomètre, nous nous occuperons d'abord de la température et des moyens de la mesurer.

(1) Compt. rend., t. LXXXVIII, p. 854.

(2) Verdet. Œuvres, t. VII, p. 204.

PREMIÈRE PARTIE

Thermométrie.

DE LA TEMPÉRATURE

DÉFINITION ET MESURE DES TEMPÉRATURES.

L'expérience montre que deux corps ou deux systèmes de corps mis en rapport réagissent en général l'un sur l'autre, de manière à produire un état d'équilibre calorifique, de durée indéfinie, si aucune cause extérieure ne vient le troubler, condition théoriquement concevable, sinon pratiquement réalisable. On dit alors que les deux systèmes sont *en équilibre de température* ou que leurs *températures sont égales*.

Si cet état d'équilibre s'établit immédiatement sans modifications consécutives, les deux systèmes avaient primitivement la même température ; sinon, ils possédaient d'avance des *températures différentes*, et celui qui a déterminé sur l'autre des effets calorifiques (dilatation, changements d'état, etc.) avait primitivemen une *température supérieure*.

Soit, maintenant, un nombre quelconque de systèmes à des températures différentes. Il est possible de les classer par ordre progressivement croissant de température. Cet ordre est évidemment unique, et un système

quelconque ne pourra passer à l'état d'un système suivant qu'en traversant les états de tous les systèmes intermédiaires. Supposons un même corps *m* commun à tous les systèmes; dans chacun d'eux, il possèdera un volume absolument caractéristique: un tel corps dont les volumes peuvent être mesurés constitue un *thermomètre*.

Convenons d'appeler *température* d'un système le volume du thermomètre qui en fait partie ou une fonction quelconque de ce volume. Cette convention, très commode pour désigner les états successifs d'un système soumis à l'action de la chaleur, s'accorde avec les définitions précédentes d'égalité ou d'inégalité des températures.

Le mot *température* désigne donc simplement un *nombre* tel, que deux systèmes en équilibre, mis en rapport, ne se modifient point réciproquemeut, ou se modifient, suivant que ce nombre y a des valeurs identiques ou différentes.

Il existe une série de nombres jouissant de ces propriétés, mais on peut en trouver une infinité en rapport avec l'arbitraire des conventions posées.

Conventions servant à fixer les valeurs numériques des températures.

1° On appelle *température zéro* la température de tout système où le thermomètre prend un volume arbitrairement défini ;

2° On exprime la température par un nombre *proportionnel* au changement relatif que subit le volume du thermomètre, en passant de l'état défini par la température zéro à un autre état déterminé quelconque. Ce nombre est positif s'il correspond à une dilatation, négatif s'il correspond à une contraction.

Toute échelle thermométrique est d'ailleurs arbitraire et dépend de la valeur attribuée au coefficient qui exprime la proportionnalité entre les températures et les variations de volume du thermomètre.

Les thermomètres employés par Galilée et les académiciens de Florence étaient vraisemblablement établis d'après ces conventions.

On attribue à Newton la définition du zéro par la fusion de la glace; Fahrenheit introduisit un deuxième point fixe correspondant à l'ébullition de l'eau sous la pression de 760^{mm}, et définit le degré de son thermomètre par une fraction de l'accroissement du volume entre les deux points fixes.

En attribuant des valeurs diverses à la fraction qui caractérise la valeur absolue du degré, on obtient les échelles *centigrade, Réaumur et Fahrenheit.*

La graduation centigrade fut proposée par Celsius en 1742. Mais Celsius marquait 100 le point de fusion, et 0 le point d'ébullition de l'eau. C'est Strömer qui, en 1750, proposa le mode de graduation ascendante actuellement usité.

La graduaton centésimale n'est pas encore exclusivement adoptée. En Allemagne, on emploie concurremment avec elle l'échelle de Deluc, dite de Réaumur, qui possède les mêmes points fixes, mais dont l'intervalle ne comprend que 80 degrés. En Angleterre et aux Etats-Unis, on se sert surtout de l'échelle Fahrenheit, dont le degré 32 correspond à notre point fixe inférieur et le degré 212 à notre point fixe supérieur : l'intervalle comprend 180 degrés. Cette échelle a été proposée par Fahreinheit en 1714, son zéro correspond à 17,7°/9 C.

Les formules suivantes permettent la conversion réciproque des indications des trois échelles.

$$n^o\,(C) = \frac{4}{5}\,n^o\,(R) = \frac{9}{5}\,n^o + 32^o\,(F)$$

$$n^o\,(R) = \frac{5}{4}\,n^o\,(C) = \frac{9}{4}\,n^o + 32^o\,(F)$$

$$n^o\,(F) = \frac{5}{9}\,(n^o - 32^o)\,(C) = \frac{4}{9}\,(n^o - 32^o)\,(R).$$

Définition précise du degré centigrade. — Le degré centigrade est donc l'accroissement de température qui produit un accroissement de volume du thermomètre égal à la centième partie de la dilatation qui a lieu entre les températures de la glace fondante et de la vapeur d'eau bouillante sous la pression normale.

Mais si tous les thermomètres doivent évidemment être d'accord aux températures des points fixes, il n'y a *a priori* aucune raison pour qu'ils le soient dans des conditions différentes. Aussi la définition du degré centigrade exige-t-elle, pour devenir tout à fait précise, la connaissance de la matière du thermomètre. Des raisons de commodité pratique ont fait adopter pendant longtemps l'usage à peu près exclusif du mercure. On se sert aujourd'hui, dans toutes les recherches scientifiques exactes, des gaz voisins de l'état parfait.

Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac établissent entre la température T, comptée à partir de 273° C. au-dessous du point fixe inférieur (*température absolue*), la pression p et le volume v d'un gaz parfait, la relation :

$$T = k\,p\,v.$$

La température absolue d'un gaz parfait est donc proportionnelle à sa tension sous volume constant ou à son volume sous tension constante. D'où la mesure de celle-là par ceux-ci. Disons de suite qu'on a préféré, dans le thermomètre à gaz, l'observation des variations de tension à celle des variations de volume.

Soient maintenant p et p' les tensions du gaz aux températures des deux points fixes; ou définit le degré centigrade par l'expression:

$$\frac{p'-p}{100} = p\,\frac{373}{273}.$$

Le degré centigrade, ou unité de température, est donc la centième partie de l'accroissement de tension qu'un gaz parfait éprouve quand sa température passe de celle de l'eau fondante à celle de l'eau bouillante sous la pression de 760^{mm}.

D'une manière générale, la valeur numérique de la température absolue T est donnée, en fonction de celle de la pression actuelle P du gaz par la relation:

$$T = 273\,\frac{P}{p}$$

et celle de la température ordinaire t, comptée à partir du point de fusion de la glace pris pour zéro, par:

$$t = 273\,\frac{P-p}{p}.$$

Nous venons de définir la température par la dilatation d'un gaz parfait. Passons maintenant aux procédés de mesure.

I. — THERMOMÈTRES.

§ I. — Thermomètre a air.

Comme thermomètre à air, on peut, *a priori*, employer tous les appareils qui ont servi aux physiciens pour mesurer la dilatation des gaz, les porter à zéro et à la température x que l'on veut déterminer, mesurer la pression et le volume du gaz dans les deux cas, écrire la relation entre les divers éléments de l'expérience et résoudre la formule par rapport à x.

Pour définir la température, on a préféré la considération des variations de pression à la considération des variations de volume. C'est qu'un thermomètre fondé sur la dilatation des gaz à pression constante présenterait une sensibilité variable, la masse gazeuse qui reste dans le réservoir et celle qu'un accroissement de température donné en fait sortir, diminuant à mesure que la température s'élève.

Soient :

V_0, le volume du réservoir à zéro,
v, le volume du tube capillaire (espace nuisible),
H_0, la pression du gaz à zéro,
H_x, la pression du gaz à la température x à mesurer,
α, le coefficient de dilatation du gaz (0,003668),
γ, le coefficient de dilatation du verre (en moyenne 0,000025).
θ, la température ambiante supposée celle de l'espace nuisible.

Le volume total de l'air à la température de 0° et à la pression de H_o, est:

$$V_o + \frac{v}{1 + \alpha\theta} \quad (1)$$

A la température x, le gaz acquiert la pression H_x et le volume:

$$V_o(1 + \gamma x) + v\frac{1 + \alpha x}{1 + \alpha\theta} \quad (2)$$

Le volume (2) étant ramené au volume (1) à la température x, la tension devient:

$$H_o(1 + \alpha x)$$

et l'on a:

$$H_0(1 + \alpha x)\left(V_0 + \frac{v}{1 + \alpha\theta}\right) = H_x\left[V_0(1 + \gamma x) + v\frac{1 + \alpha x}{1 + \alpha\theta}\right]$$

d'où:

$$x = \frac{(H_x - H_0)\left(1 + \frac{v}{V_0}\frac{1}{1 + \alpha\theta}\right)}{\alpha H_0 - \gamma H_x - (H_x - H_0)\frac{v}{V_0}\frac{\alpha}{1 + \alpha\theta}}.$$

Mettant $(\alpha H_0 - \gamma H_x)$ en facteur commun au dénominateur, remarquant que γH_x est négligeable en présence de αH_0, ($\gamma = \frac{\alpha}{146}$ environ) et que $\frac{v}{V_0}$ n'est qu'une fraction très petite, on arrive à la formule simplifiée:

$$x = \frac{H_x - H_0}{\alpha H_0 - \gamma H_x}\left(1 + \frac{v}{V_0}\frac{1}{1 + \alpha\theta}\frac{H_x}{H_0}\right).$$

Quant la température à mesurer ne dépasse pas 60°, on néglige généralement la correction due à l'espace nuisible et on se contente de la formule approchée:

$$x = \frac{H_x - H_0}{\alpha H_0 - \gamma H_x}.$$

Pour les besoins de la pratique, on a donné au thermomètre à air diverses formes. Toutes présentent essentiellement un réservoir, un tube capillaire et un manomètre.

Le réservoir est généralement en verre, excepté pour les hautes températures où, le verre se ramollissant on lui substitue la porcelaine (1). Sa forme est, suivant les circonstances, celle d'un ballon ou celle d'un tube allongé. Son volume à zéro et son coefficient de dilatation doivent dans tous les cas avoir été préalablement déterminés.

Le tube capillaire est quelquefsis un simple tube de verre soudé d'une part au réservoir et de l'autre à la petite branche du manomètre. D'autres fois la jointure avec le manomètre se fait, soit par un tube à trois branches, soit au moyen de montures métalliques avec robinet, pièces coniques et collier à gorge. Enfin, lorsqu'on a intérêt à éloigner le manomètre, on emploie des tubes capillaires en cuivre ou en argent, sans soudure, d'environ 1/4 de millimètre de diamètre intérieur, de 1 millimètre de diamètre extérieur et de telle longueur qu'on désire.

On mesure une fois pour toutes la capacité de l'espace nuisible entre deux repères marqués, l'un à l'extré- du réservoir, l'autre au sommet de la courte branche du manomètre.

Le manomètre est la pièce qui présente le plus de diversité relativement à sa disposition, à la manière

(1) Prinsep (1827) employait des réservoirs en or, et Pouillet (1836) des réservoirs en platine. Depuis, H. Sainte-Claire-Deville et Troost ont montré qu'à une très haute température le platine devient perméable aux gaz. Ces deux savants ont employé la vapeur d'iode, qui est très dense, comme substance thermométrique pour les hautes températures, et opéré par pesées (Ann. Chim. Phys., 3e série, t. LVIII, p. 263).

dont le mercure est introduit et à la méthode employée pour mesurer la différence des hauteurs.

Dans les appareils de Rudberg (1), de Magnus (2), etc, les deux branches du manomètre sont fixées au couvercle d'une cuvette à fond mobile, comme celle du baromètre de Fortin. La vis du fond agissant sur un sac de cuir doublé intérieurement de caoutchouc permet d'affleurer le mercure au repère du sommet de la courte branche.

Dans les appareils de Rudberg et de Magnus, le sac de cuir ne pouvait pas contenir une grande masse de mercure; aussi fallait-il employer des tubes étroits, où il était impossible d'éviter des irrégularités dues aux phénomènes capillaires. D'ailleurs pour les hautes températures les appareils ne tenaient pas la pression.

Regnault fit d'abord usage d'un appareil de ce genre où le déplacement du mercure dépendait de celui d'un piston en acier, mobile au moyen d'une vis. Une vis plus petite, mobile dans l'intérieur du piston, permettait la mise au point.

Mais Regnault ne tarda pas à abandonner cette disposition et à la remplacer par le manomètre qui porte son nom et que tout le monde connaît (fig. 1). Les différences de niveau se lisent au cathétomètre. Recknagel dans ses recherches sur la comparaison des thermomètres à air et à mercure (3), a fait usage d'un appareil perfectionné, construit par Jolly sur le type de ceux de Rudberg et de Magnus. La cuvette du manomètre communiquait, par l'intermédiaire d'un tube à robinet, avec une sorte de corps de pompe contenant du mercure mis en mouvement par un piston à vis. Le repère était constitué par une petite tige de verre coloré,

(1) Pogg. Ann., Bd XLIV, S. 119.
(2) Pogg. Ann., Bd LV, S. 1.
(3) Pogg. Ann., Bd CXXIII, S. 155.

soudée intérieurement au sommet de la courte branche du manomètre. Une règle graduée, terminée en pointe, actionnée par un mouvement micrométrique, se déplaçait, devant un index, dans l'intérieur de la grande branche et donnait directement la différence de hauteur des colonnes mercurielles.

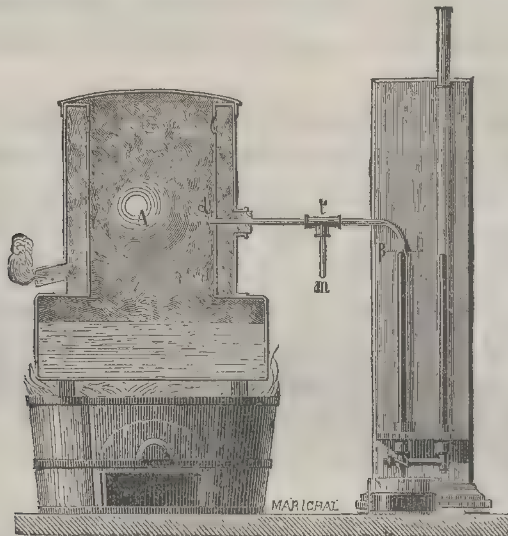


Figure 1.

Jolly réunit simplement les deux branches du manomètre par un long tube en caoutchouc verni intérieurement. Une colonne reposant sur trois vis calantes, supporte le système; des chariots à vis permettent de déplacer les tubes de verre et de les fixer à hauteur voulue. Ces déplacements permettent de faire affleurer le mercure. Une graduation tracée sur une longue lame de verre permet de lire la différence des niveaux.

L'appareil de Jolly a été perfectionné sur les indications de Pfaundler (1).

(1) Lehrbuch der Physik, Bd II, 2e Abtheil., S. 119.

Weinhold l'a encore modifié en fermant la branche libre et y faisant le vide, disposition dont le principal avantage est de dispenser de l'observation du baromètre.

Thermomètres différentiels.

Le thermomètre à air se prête aisément à la mesure de très faibles différences de température. On connaît les thermomètres différentiels de Leslie et de Rumford, destinés l'un et l'autre à mesurer la différence de température de deux boules réunies par un tube en siphon. L'appareil de Leslie (fig. 2) repose surtout sur des va-

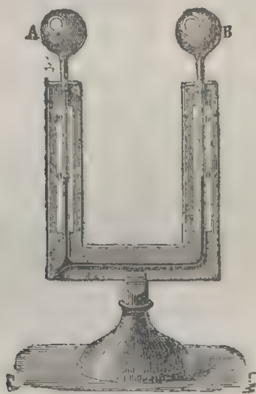


Figure 2.

riations de pression, et celui de Rumford (fig. 3) sur des variations de volume. Médiocres comme thermomètres, ils constituent, celui de Rumford surtout, des thermoscopes sensibles, d'autant plus qu'au lieu de mercure, on emploie un liquide beaucoup plus léger (acide sulfurique concentré, coloré avec du carmin).

(1) Ueber die Messung hoher Temperaturen, Programm der Chemnitzer gewerbeschule, 1873.

Pfaundler (1) a fait une étude spéciale du thermomètre différentiel. La figure 4 représente l'une des nom-

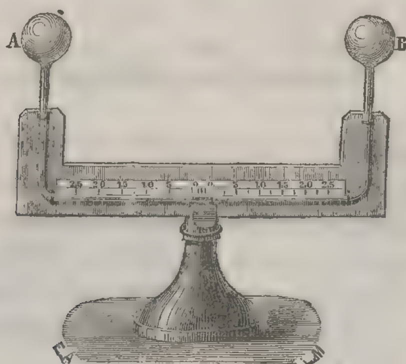


Figure 3.

breuses modifications qu'il en a décrites. Le réservoir thermométrique est relié à un réservoir fermé, partiellement rempli de mercure, par un tube capillaire qui vient s'ouvrir dans le liquide. La graduation est obtenue de la façon suivante : on entoure de glace fondante le réservoir à mercure, on porte le réservoir thermométrique un peu audessus de la température maxima que l'instrument devra mesurer ; on entoure alors de glace fondante le réservoir à air et on marque zéro au point ou le niveau de mercure s'arrête dans le tube capillaire ; aussitôt après, on procède de la même façon à la détermination du point d'ébulition de l'eau ; on divise l'intervalle en 100 parties équidi-

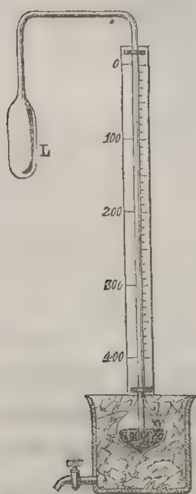


Figure 4.

(1) Wienn. Acad. Ber., Bd LXXII, 1875.

stantes et on prolonge la graduation. Si l'on a donné aux deux réservoirs à air et à mercure une grandeur convenable l'instrument comporte, pour les hautes températures surtout, une exactitude plus grande que le thermomètre à mercure. L'échelle une fois construite est d'ailleurs définitive, de sorte que l'usage de l'appareil ne présente aucune incommodité. On atteint une exactitude plus grande encore en déterminant empiriquement les points de l'échelle qui correspondent aux températures d'ébullition du mercure et du soufre (1).

M. Berthelot (2) a fait usage d'un appareil analogue, mais où le récipient à glace fait défaut, tandis que le réservoir à mercure s'ouvre dans l'air, ce qui rend la position de l'échelle dépendante de la pression atmosphérique. De là l'inconvénient, lorsqu'on veut se servir de l'instrument, de déterminer de nouveau l'un des points fixes, le zéro ou le point de 100 par exemple, et de déplacer la règle graduée le long de la tige jusqu'à ce que le point fixe, inscrit sur la règle, réponde à la situation présente de la colonne mercurielle.

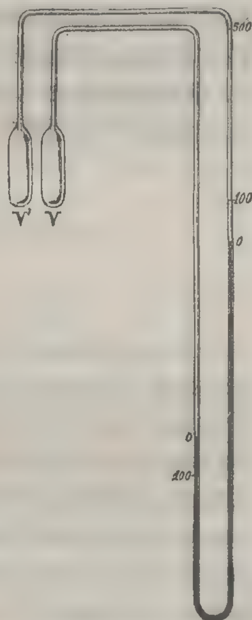


Figure 5.

(1) Le soufre bout, d'après Weinhold, à 448°,4 sous la pression de 760^{mm},2, et sa température d'ébullition s'élève de 0°,081 quand la pression croît de 1 millimètre.

(2) Ann. Chim.-Phys., 4e série, 1868, t. XIII, p. 144; Essai de Méc. Chim., t. I, p. 300.

(3) Loc. cit.

Pfaundler (3) a décrit sous le nom de double thermomètre à air un appareil dont la figure 5 indique la disposition essentielle. Les deux réservoirs thermométriques sont exposés à la température à mesurer; ils contiennent de l'air à une pression inégale; la différence de pression est mesurée par la différence de hauteur des deux colonnes mercurielles. Or, comme les pressions sont proportionnelles aux températures absolues, il doit en être de même de leur différence. On conçoit donc que l'on puisse adapter à l'instrument une échelle définitive, en déterminant expérimentalement des points de repère, tels que : 0° et 100°.

Comparaison des thermomètres à gaz.

On doit à Regnault des expériences nombreuses sur la comparaison des thermomètres à gaz. Regnault a étudié tour à tour l'influence de la pression, de la nature du gaz et de la matière du réservoir (1). La conclusion de ses recherches est que le thermomètre à air peut être considéré comme un instrument parfaitement comparable, car en faisant varier successivement les éléments dont on le compose, on ne cesse pas d'obtenir les mêmes valeurs de la température dans des enceintes également chauffées. Mais à côté du précieux avantage d'indiquer une température parfaitement définie et qui mesure la chaleur qu'il absorbe, depuis zéro jusqu'à cette température, il a, en général, le grand inconvénient d'exiger, pour chaque détermination, une expérience complète et délicate. Aussi lui substitue-t-on, dans

(1) La dilatation du verre est environ 146 fois inférieure à celle de l'air; on conçoit donc qu'elle n'exerce sur les indications du thermomètre qu'une influence inférieure aux erreurs inévitables des expériences.

les cas ordinaires, d'autres thermomètres, et principalement le thermomètre à mercure, qui se prête infiniment mieux aux besoins de la pratique courante.

§ II. — Thermomètre a mercure.

On a donné au thermomètre à mercure deux dispositions différentes : celle du thermomètre à tige et celle du thermomètre à poids. Ces dispositions sont si connues qu'il nous semble inutile de les décrire, d'autant plus que nous nous proposons d'exposer plus loin les conditions auxquelles doit satisfaire un thermomètre de précision, sa vérification, son maniement, ainsi que les précautions à prendre pour assurer l'exactitude des indications de cet instrument pour ainsi dire indispensable malgré ses défauts.

Mesure des températures par la dilatation apparente du mercure.

Actuellement, nous allons examiner le degré d'exactitude que comporte la mesure des températures au moyen de la dilatation apparente du mercure. Pour cela, cherchons une relation entre la température vraie et le nombre de degrés que marque le thermomètre à tige, ou le poids de mercure sorti du thermomètre à poids.

1° *Thermomètre à tige.* — Soients :

V_0 le volume à 0° du mercure et du vase jusqu'au zéro de la graduation ;

v_0 le volume à 0° d'une division de la tige ;

t une température quelconque, mais exactement mesurée d'ailleurs ;

n le nombre de degrés lus sur la tige du thermomètre à mercure à t^o;

α_{100}, γ_{100} les coefficients moyens de dilatation du mercure et du verre entre 0° et 100°;

α_t, γ_t les mêmes coefficients moyens entre 0° et t^o.

Le volume réel du mercure qui, à 100°, déborde dans la tige thermométrique au-dessus du zéro de la graduation, est :

$$V_0(1+100\alpha_{100})-V_0(1+100\gamma_{100}).$$

Le volume réel d'une division de la tige à 100°, est :

$$v_0(1+100\gamma_{100}).$$

Le premier volume, mesuré à l'aide du second pris pour unité, indique le nombre de degrés embrassé, au-dessus de zéro, par la colonne mercurielle à 100°. Ce nombre de degrés devant être 100 par convention, on a :

$$\frac{V_0(1+100\alpha_{100})-V_0(1+100\gamma_{100})}{v_0(1+100\gamma_{100})}=100\,\frac{V_0}{v_0}\,\frac{\alpha_{100}-\gamma_{100}}{1+100\gamma_{100}}=100.$$

Si ensuite le thermomètre marque n degrés à une température t, on doit avoir pareillement :

$$\frac{V_0(1+t\alpha_t)-V_0(1+t\gamma_t)}{v_0(1+t\gamma_t)}=t\,\frac{V_0}{v_0}\,\frac{\alpha_t-\gamma_t}{1+t\gamma_t}=n.$$

L'emploi du thermomètre à mercure repose maintenant sur la proportion :

$$\frac{n}{100}=\frac{\dfrac{t(\alpha_t-\gamma_t)}{1+t\gamma_t}}{\dfrac{100(\alpha_{100}-\gamma_{100})}{1+100\gamma_{100}}}$$

d'où

$$n = t \frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}} \cdot \frac{1 + 100\gamma_{100}}{1 + t\gamma_t}$$

ou, sans erreur sensible, le dernier facteur étant très peu différent de l'unité :

$$n = t . \frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}}$$

Cette équation ne se réduisant à

$$n = t$$

que si $\frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}} = 1$, on voit que le thermomètre à mercure n'indiquera la température vraie que si la différence entre les coefficients de dilatation moyens du mercure et du verre est indépendante de la température.

Cherchons donc les conditions qui réalisent ce cas.

Les deux coefficients de dilatation de mercure et du verre, en fonction des températures marquées par un thermomètre à gaz parfait, sont exprimables par les formules.

$$\alpha_t = a + bt + ct^2 \ldots.$$
$$\gamma_t = a' + b't + c't^2 \ldots.$$

d'où :

$$\alpha_t - \gamma_t = a - a' + (b - b')\,t + (c - c')\,t^2 \ldots.$$

La différence des deux coefficients de dilatation ne sera donc constante que si

$$(b - b')\,t + (c - c')\,t^2 = o$$

équation réalisée,

1° Lorsque

$$b = b' \text{ et } c = c'$$

2° Lorsque

$$(b - b') + (c - c')\, t = o$$

d'où :

$$t = \frac{-(b - b')}{c - c'}.$$

La différence des coefficients de dilatation moyens du mercure et du verre n'est donc pas en général indépendante de la température, et il s'ensuit :

1° Que les indications du thermomètre à mercure diffèrent généralement de celles du thermomètre à gaz parfait employé à la détermination des coefficients de dilatation et considéré comme exact.

2° Que l'exactitude et par conséquent la comparabilité des thermomètres à mercure entre eux dépend, non de la grandeur des coefficients de dilatation de l'enveloppe, mais de la loi de sa dilatation.

2° *Thermomètres à poids.* — Soient :

P_0, P_{100}, P_t, les poids de mercure qui remplissent successivement le thermomètre aux températures 0°, 100° et $t°$;

V_0, V_{100}, V_t, les capacités du vase à ces mêmes températures ;

V'_{100}, V'_t, les volumes que prend le poids P_0 de mercure à 100° et à $t°$; posons :

$$P_0 - P_{100} = p_{100}\,;\ P_0 - P_t = p_t.$$

La température étant mesurée par la dilatation apparente du mercure :

$$t = 100\, \frac{\dfrac{V'_t - V}{V_t}}{\dfrac{V'_{100} - V_{100}}{V_{100}}}.$$

ou :

$$t = 100 \frac{\frac{p_t}{P_0 - p_t}}{\frac{p_{100}}{P_0 - p_{100}}} = 100 \frac{p_t (P_0 - p_{100})}{p_{100} (P_0 - p_t)}$$

ou en posant :

$$100 \frac{P_0 - p_{100}}{p_{100}} = k,$$

$$t = k \frac{p_t}{P_0 - p_t}.$$

A cause de la dilatation du verre, le thermomètre à poids est soumis aux mêmes incertitudes que le thermomètre à tige.

Dulong et Petit l'avaient imaginé, pour s'affranchir en partie des imperfections du thermomètre à tige et pour profiter de la précision que comportent les pesées. L'usage de l'instrument est toutefois très restreint, moins encore à cause de l'inconvénient de sa manipulation, que de l'inconvénient de sa masse considérable. Il ne saurait, pour ne citer qu'un exemple, remplacer le thermomètre à tige, en calorimétrie, où les indications de température doivent être en quelque sorte instantanées.

Quoi qu'il en soit, le thermomètre à tige et le thermomètre à poids ne sont que deux formes différentes d'un même appareil et, pourvu qu'ils soient formés du même verre, ils doivent marcher constamment d'accord.

Dans le premier cas, on observe la quantité de mercure qu'une élévation de température donnée fait monter dans la tige; dans le second, on laisse écouler cette même quantité de mercure au dehors et on la pèse.

Usage du thermomètre à mercure.

Le thermomètre à mercure a une importance telle, son usage est si fréquent, qu'il ne nous semble pas inutile d'insister un peu sur les précautions qu'exige son maniement et les corrections que peuvent nécessiter ses indications.

De nombreuses circonstances peuvent rendre fautive une observation thermométrique : erreur de calibrage ou de graduation, erreur de détermination ou déplacement des points fixes, saillie hors de l'enceinte d'une portion de la colonne mercurielle, adhésion du mercure par le verre, variation de pression interne ou externe, erreur de lecture (erreur de parallaxe), loi de la dilatation de l'enveloppe.

Nous allons passer successivement en revue ces différentes causes d'erreur.

1° *Calibrage et graduation.* — La graduation doit être volumétrique. Si la tige était exactement cylindrique, il suffirait de faire des traits équidistants. Mais, à défaut de cette condition à peu près impossible à obtenir, il faut, ou dresser une table de correction, ou faire des divisions d'inégale longueur, mais d'égale capacité. Pour cela, après avoir soigneusement choisi et nettoyé le tube à l'intérieur (1), on y introduit une petite colonne de mercure dont on mesure la longueur au moyen de la machine à diviser. On marque les extrémités de cette colonne, puis on la fait avancer de manière que son extrémité de droite coïncide avec le point qu'occupait

(1) On le lave d'abord à l'acide azotique bouillant pour brûler les matières organiques qu'il contient, puis à l'eau pour le rincer, et on le dessèche par un courant d'air chaud.

celle de gauche, on mesure la nouvelle longueur, on marque encore les extrémités, et l'on continue de la sorte tout le long de la tige. On recouvre alors le tube d'un vernis de graveur, on divise l'intervalle entre les marques en un nombre déterminé de parties égales et on grave à l'acide fluorhyrique.

On fait cette graduation de la tige, tantôt avant de soufler le réservoir thermométrique, tantôt après. Dans le premier cas l'échelle est nécessairement arbitraire; dans le second, on peut la faire centésimale. L'emploi de la première nécessite la connaissance de la valeur x du degré. Soient e et z les divisions correspondantes aux points fixes supérieur et inférieur :

$$r = \frac{e - z}{100}.$$

La température t correspondante à une division n est alors donnée par la relation :

$$t = \frac{n - z}{r}.$$

Quel que soit le mode de graduation de l'échelle, il importe de la vérifier et, au besoin, de dresser une table de correction. Divers procédés ont été indiqués par Gay-Lussac, Rudberg, Hällström, Egen, Bessel. Tous reposent sur la séparation d'un index mercuriel : on y arrive sûrement de la manière suivante : tenant le thermomètre verticalement, le réservoir en haut, on donne avec précaution un choc contre la table. Le mercure coule et remplit toute la tige laissant un vide à la partie supérieure du réservoir. Si on place alors rapidement le thermomètre dans une situation oblique, le réservoir en bas, le vide va se former à l'origine de la tige et disparaît à mesure que le mercure rentre. Par un mouvement approprié, on arrive alors assez aisément à déta-

cher la colonne mercurielle en la projetant dans le tube thermométrique. Il reste à régler la longueur de cette colonne. On y arrive encore, avec un peu d'habitude, sans trop de difficulté, en profitant de cette circonstance que la séparation nouvelle du mercure a presque toujours lieu à l'endroit de la tige où ce liquide avait précédemment opéré sa jonction.

On chauffe donc, après séparation de la colonne mercurielle, le réservoir jusqu'à ce que le mercure pénètre dans le tube, on provoque la réunion du liquide en faisant couler la colonne mercurielle et on note l'endroit précis où la jonction s'opère. Veut-on alors une colonne mercurielle plus courte de x degrés que la précédente, on laisse la température baisser de x° et à l'instant renouvelant la première manœuvre, on produit une nouvelle séparation. Il n'y a qu'à élever la température de x°, si, au contraire, on désire une colonne mercurielle plus longue de x degrés. On parvient ainsi à obtenir, à une fraction de division près, la longueur que l'on désire. Il est seulement très difficile d'obtenir et de faire mouvoir des index très courts.

Nous empruntons à la physique de Pfaundler, un exemple de correction d'échelle thermométrique d'après la méthode de Rudberg. Nous ne décrivons pas les autres méthodes, que l'on trouve, du reste, exposées dans l'ouvrage d'A. v. Œttingen : *Ueber die Correction der Thermometer, insbesondere über Bessel's Kalibrirmethode.*

Soit à vérifier un thermomètre dans l'intervalle des deux points fixes supposés exacts. On se procure une colonne comprenant 50° environ, on amène son extrémité inférieure exactement au zéro, et on note la position de son extrémité supérieure. Supposons qu'elle affleure à la division 51,0, on affleure ensuite l'extrémité supérieure exactement au point 100 et on note la position de l'extrémité inférieure. Supposons que l'on

trouve 50,2. Le vrai point 50 est alors à $\frac{51,0+50,2}{2}=50,6$.
I a division 50,6 correspond donc à le température 50, et la correction, au voisinage de 50° est ainsi —0°,6. On recommence plusieurs fois la détermination et on prend la moyenne des résultats trouvés. On pourrait déterminer de la même façon les points 25 et 75 en prenant des index mercuriels deux fois moins longs, mais il est préférable d'opérer de la manière suivante, au moyen d'une colonne mercurielle de 33° 1/3 environ :

La colonne mercurielle s'étend :

de 0 à 33,6
de 33 à 66,8 ou de 33,6 à 67,4
de 66 à 99,7 ou de 67,4 à 101,1

Sa longueur réelle est donc $\frac{101,1}{3}=37°,7$.

Le point 37°,7 est donc à 33,6 (correction = + 0°1), tandis que le point 67°,4 est exactement indiqué sur l'échelle.

Affleurons maintenant les deux extrémités de l'index à la division 50. Il s'étend :

de 50 à 15,5 ou de 50.6 à 16,1
de 50 à 83,4 ou de 50,6 à 84,0

Les divisions 16,1 et 84,0 indiqueront donc respectivement les températures 50 — 33,7 = 16,3 (correction = + 0,2) et 50 + 33,7 = 83,7 (correction = — 0,3).

De là la table de correction suivante :

Températures lues.	Correct.	Temp. corr.
0	0	0
16	+ 0,2	16,2
33	+ 0,1	33,1
50	— 0,6	49.4
67	0	67,0
84	— 0,3	83,7
100	0	100

Si l'on voulait établir la table de correction pour de plus petits intervalles, on n'aurait qu'à opérer avec des colonnes mercurielles d'environ $\frac{5}{12}$ ou $\frac{11}{24}$ de la longueur totale.

La méthode de Rudberg (de même que celle de Gay-Lussac) sert plutôt pour le calibrage de la tige que pour la vérification ultérieure du thermomètre.

2° *Points fixes.*

a. *Erreur de détermination.* — Le point fixe supérieur est d'abord sous la dépendance de la pression atmosphérique. Il est donné par la température à laquelle la tension maximum de la vapeur d'eau fait équilibre à la pression actuelle. A défaut des tables de Regnault, on peut faire usage de la formule :

$$T = 100° \times 0.0375 (H_0 - 760).$$

Mais, en outre, le point fixe supérieur sera trop bas, si, pendant sa détermination (fig. 6), la vapeur se forme trop lentement ou est mélangée d'air, ou si l'eau tient en dissolution des substances volatiles ; il sera, au contraire, trop élevé si le thermomètre plonge directement dans l'eau, s'il en est mouillé, alors surtout que l'eau n'est pas pure et que l'ébullition ne se fait pas dans un vase métallique ; si les parois du vase au-dessus du niveau de l'eau sont surchauffées ; enfin, s'il y a un excès de pression intérieure.

Le zéro sera trop bas si la glace employée pour sa détermination (fig. 7) est impure, ou si, étant refroidie au-dessous de zéro, on n'a pas attendu qu'elle ait atteint sa température de fusion. Il sera trop haut, si

l'eau de fusion ne trouve pas un écoulement convenable ; s'il se forme un canal d'air autour du réservoir thermométrique.

b. *Variations des points fixes et particulièrement du zéro.* — M. Berthelot d'abord, M. Pernet (1) ensuite ont étudié avec beaucoup de soin le phénomène du dépla-

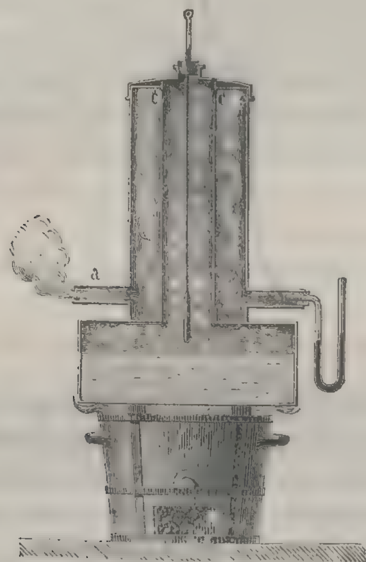


Figure 6.

cement des points fixes. Nous croyons devoir résumer les résultats auxquels ils sont arrivés.

Quand on porte un thermomètre de 0° à une température élevée, à 100°, par exemple, et qu'on l'y maintient quelque temps, son réservoir éprouve une certaine dilatation. Si ensuite on refroidit rapidement l'appareil à 0°, il conserve un résidu de dilatation qu'il ne perd que lentement. Aussi un thermomètre qui a été échauffé ne présente-t-il plus le même niveau quand

(1) Beiträge zur Thermometric. München, 1875.

ensuite on le remet dans la glace fondante ; il a éprouvé une dépression qui atteint déjà un maximum au bout de quelques minutes d'immersion, puis le mercure s'élève d'abord rapidement, plus lentement ensuite,

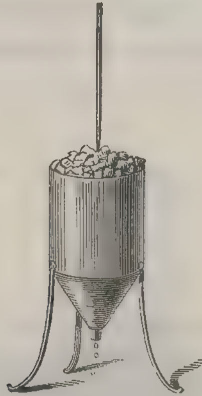


Figure 7.

tandis que le réservoir ne reprend sa capacité primitive et le zéro ne devient constant qu'après plusieurs heures, souvent même des semaines et des mois. La dépression est d'autant moindre que le refroidissement est plus lent ; la durée et surtout l'intermittence de l'échauffement la favorisent ; elle atteint toujours un maximum quand on répète plusieurs fois l'opération.

Quand, après un séjour suffisant dans la glace fondante, l'enveloppe thermométrique a complètement perdu la dilatation résiduelle que l'échauffement lui avait communiquée, le mercure atteint un niveau que M. Pernet appelle *le zéro actuel.*

Le maximum de dépression (différence entre le zéro actuel et le zéro déprimé) est fonction de la température à laquelle le thermomètre a été porté. Il est, suivant M. Pernet, approximativement proportionnel au carré de celle-ci. A grand'peine perceptible lorsqu'il

s'agit des oscillations ordinaires de la température d'une salle, il atteint un centième de degré pour une température de 50°, plusieurs dixièmes de degré pour une température de 100°, et plusieurs degrés pour une température de 300°.

Le zéro actuel (et aussi les points fixes déprimés) est d'ailleurs soumis à des déplacements qui se poursuivent pendant des mois et même des années, par suite d'un changement lent dans la stracture du verre et d'une variation progressive dans la capacité du réservoir. Aussi les constructeurs n'emploient-ils généralement que des verres soufflés depuis longtemps. Certains marquent le zéro à 0,3 de degré environ au-dessus du niveau que prend le mercure dans la glace fondante.

La dépression thermométrique affecte naturellement aussi la position du point 100. Tout thermomètre qui a été porté à une température de beaucoup supérieure à 100° manifeste une dépression très sensible quand ensuite on le remet dans le bain de vapeur à la température initiale. Le phénomène de la dépression doit donc se produire aussi dans la détermination même du point 100 ; et de fait, si on ne le remarque généralement pas, c'est qu'on a l'habitude de ne lire qu'après un certain temps, alors que le zéro non encore déprimé dure à peine quelques minutes. Le point 100 tel qu'on le détermine est donc toujours le point 100 déprimé. Aussi le point fixe supérieur d'un thermomètre étalon que l'on n'expose pas à des températures supérieures à 100° peut-il être considéré comme absolument invariable, si l'on fait abstraction de ces faibles variations continues qui reconnaissent pour cause la trempe du verre et la pression atmosphérique.

A quel zéro doit-on maintenant s'arrêter pour construire l'échelle thermométrique? C'est évidemment à celui qui présente le plus de fixité, c'est-à-dire, d'après

les recherches de M. Pernet au zéro le plus déprimé que l'on observe après avoir porté le thermomètre à 100°.

La valeur du degré est alors donnée par l'expression

$$r = \frac{e - z}{T}$$

e et z étant les divisions de la tige qui correspondent aux niveaux déprimés dans l'étuve et dans la glace, et t étant la température de la vapeur, déduite de la pression barométrique actuelle.

La détermination de r n'a besoin d'être faite qu'à de rares intervalles. Il n'en est pas de même de la correction à faire subir au zéro pour rendre aux lectures thermométriques leur hauteur absolue. On doit prendre ici pour zéro b le zéro actuel a, corrigé de la dépression de $\frac{(a - m)\,t^2}{100^2}$ due à la température à mesurer t :

$$b = a - \frac{(a - m)\,t^2}{100^2}$$

m étant le zéro déprimé pour 100°.

Dans le cas où il s'agit, non d'une série de détermination, mais d'une observation isolée, on peut, au lieu de calculer la correction, d'après la formule ci dessus, déterminer directement b en plaçant l'instrument dans la glace fondant aussitôt après la lecture n.

Dans tous les cas :

$$t = \frac{n - b}{r}.$$

3° *Saillie hors de l'enceinte d'une portion de la colonne mercurielle.*

La détermination de la température d'une enceinte exige que la totalité de la colonne mercurielle plonge

dans cette enceinte ; une correction est donc nécessaire lorsque cette condition n'est pas réalisée.

Soient :

x, la température de l'enceinte,

τ, n la température moyenne et la longueur (en degrés) de la portion extérieure de la colonne thermométrique.

t, la température marquée par l'instrument.

δ, le coefficient de dilatation du mercure dans le verre du thermomètre.

La longueur n passant de la température τ à la température x augmenterait de :

$n\delta$ $(x\text{-}\tau)$ ou aproximativement de $n\delta$ $(t\text{-}\tau)$.

d'où :

$$x = t + n\delta\,(t - \tau).$$

La détermination exacte de τ n'est pas sans diffultés. Elle s'effectue généralement à l'aide d'un petit thermomètre dont on applique le réservoir contre le milieu de la partie extérieure de la colonne mercurielle. Mais la température ainsi obtenue est généralement trop faible et la correction, par suite, trop forte.

Comme moyen de compensation, Holtzmann propose de prendre pour valeur de δ, le nombre 0,000135 au lieu de 0,000155. Suivant Wüllner, il serait plus exact de faire usage de la formule :

$$\tau = \theta + \frac{\nu\,(t - \theta)^{\frac{5}{4}}}{n . 0,6755\sqrt{\frac{p}{s}}}$$

déduite des lois de la conductibilité calorifique, et où θ, ν, p. s, désignent respectivement la température ambiante, le nombre de degrés par décimètre de longueur, le périmètre du tube, sa section.

4° *Adhésion du mercure pour le verre.*

Le phénomène s'observe principalement dans les tubes étroits et surtout aplatis.

Le niveau stationnaire du mercure est trop bas s'il succède à une ascension, trop haut s'il succède à une dépression thermométrique.

L'adhésion est bien la cause du phénomène, car il est d'autant plus manifeste que le tube est plus étroit, et il disparaît ou diminue par des chocs imprimés à l'appareil ; il est d'ailleurs beaucoup moins accentué pendant l'ascension que pendant la dépression thermométrique, ce qui s'explique facilement par la force considérable que développe la dilatation du mercure, et par les vides qui, au contraire, peuvent se produire dans la colonne mercurielle pendant la contraction.

Pour obvier à cette cause d'erreur, on évite les tubes trop étroits et aplatis, on secoue légèrement le thermomètre avant chaque lecture, et autant que possible, on observe le niveau thermométrique devenu stationnaire par ascension plutôt que par dépression.

A côté de ce phénomène s'en place un autre qui se traduit par des effets analogues, bien que reconnaissant une cause différente. Il intervient quand on a à observer des températures qui ne restent qu'un instant stationnaires, et résulte d'un défaut d'équilibre entre les températures du mercure et de l'enveloppe.

Celle-ci est plus chaude pendant l'ascension, plus froide pendant la dépression. Si donc l'état stationnaire est de trop courte durée pour permettre à l'équilibre de s'établir, la température lue est trop basse dans le premier cas, trop élevée dans le second. D'ailleurs, tandis que l'enveloppe est plus chaude, le mercure y trouve

plus de place, et cela équivaut à un amoindrissement de sa dilatation apparente ; le contraire a lieu quand l'enveloppe est plus froide. Pour réduire cette cause d'erreur, on prend la moyenne de deux observations l'une par ascension, l'autre par dépression.

5° *Variations de pression.*

Les variations dans la pression extérieure retentissent sur le volume de l'enveloppe et sur les indications du thermomètre. D'après A. v. Oettingen, une dépression de 760^{mm} de mercure produirait une dépression thermométrique de 0°,3 à 0°,4. En admettant une loi de proportionnalité, les oscillations extrêmes de la pression barométrique (60^{mm} environ), suffiraient pour affecter les indications thermométriques de 0°,02 à 0°,03,

Des pressions internes résultent du poids de la colonne mercurielle elle-même, celle-ci atteint aisément 380^{mm} dans les instruments ordinaires. A une telle pression intérieure, correspondrait donc une dépression thermométrique de 0°,2. Mais comme la pression interne est ici à peu près proportionnelle à la température, elle est sans influence sensible sur les indications thermométriques, pourvu que dans les mesures on ait soin de maintenir l'instrument vertical comme dans la détermination du point fixe supérieur. Les indications d'un thermomètre observé dans une position horizontale dépasseraient les indications du même instrument observé dans la position verticale d'une quantité approximativement proportionnelle à la longueur de la colonne mercurielle.

L'influence de la pression interne est surtout considérable, à de hautes températures, dans les thermo-

mètres où l'on a introduit à dessin un gaz inerte au-dessus du mercure.

6° *Erreur de parallaxe.*

Elle résulte d'une lecture faite dans une direction oblique et est d'autant plus sensible que la graduation est moins rapprochée de la colonne mercurielle Pour l'éviter, on lit à travers une lunette. Si les traits sont suffisamment délicats, un observateur exercé est à même d'apprécier exactement 1/10 de division. Or, un thermomètre de précision pouvant aisément être divisé en 1/10 de degrés (les thermomètres calorimétriques présentent une graduation en cinquantièmes de degré), il est facile d'éviter une erreur de 1/100e de degré. Il est superflu de tendre à une exactitude plus grande, que d'autres erreurs inévitables rendent illusoire (1).

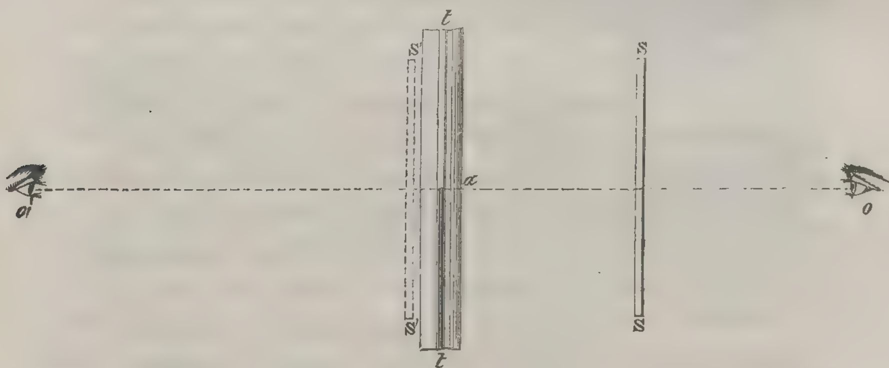


Figure 8.

A défaut de lunette, on peut lire à l'aide d'une glace : on la dispose en *ss* parallèlement à la tige thermométrique *tt*, à égale distance entre celle-ci et l'œil *o* (fig. 8)

(1) Lerb. der Phys. L. Pfaundler, Bd II, 2 Abth., S. 54.

de manière à voir en coïncidence le centre de l'image de la pupille et la division que l'on veut lire. On met quelquefois la glace en *s's'* derrière la tige, mais cette disposition a l'inconvénient d'obliger l'œil *o*, à changer son état d'accomodation pour voir les point *a* et *o'* (1).

7° *Influence de la dilatation de l'enveloppe.*

Elle a été particulièrement étudié par Regnault (2), I. Pierre (3), Boscha (4), Reckuagel (5), etc.

Ce que nous avons dit sur l'application de la dilatation apparente du mercure à la mesure de la température nous dispense de longs détails. Rappelons simplement que la marche d'un thermomètre dépend non de la valeur absolue de la dilatation de l'enveloppe, mais de la loi de cette dilatation. Ainsi, deux thermomètres peuvent marcher parfaitement d'accord bien que les coefficients de dilatation de leurs enveloppes présentent la plus grande différence possible. Soient en effet deux instruments dont les verres aient pour coefficients de dilatation, les valeurs extrêmes 0.00002 et 0,00003. Les coefficients de dilatatation apparents du mercure y seront dans le rapport de 16 à 15. Supposons les deux réservoirs égaux et les tiges de même diamètre intérieur. Les colonnes mercurielles qui, à 100°, déborderont au-dessus des zéros seront elles-mêmes dans le rapport de 16 à 15, mais il en sera de même aussi des longueurs des degrés dans les deux échelles; les indications de celles-ci seront donc identiques pour des tem-

(1) Lerb. der Phys. L. Pfaundler, 1 Abth., S. 45.

(2) Mém. de l'Acad. des Sc., t. I, p. 163.

(3) Ann. Chim.-Phys., 3e série, t. V, p. 427.

(4) Pogg. Ann. Erg., Bd V.

(5) Pogg. Ann., Bd CXXIII.

pératures identiques. Une différence dans le coefficient de dilatation du verre n'a donc pas plus d'influence qu'une différence dans la capacité du réservoir ou dans le diamètre de la tige ; elle influe sur la longueur, mais non sur l'exactitude du thermomètre.

Il en serait autrement si, dans sa dilatation, le verre suivait une loi différente de celle du mercure; en dehors des points 0° et 100°, arbitrairement faits égaux, les indications seraient différentes, parce que le rapport 16/15 n'existerait plus. Les écarts, qui dans l'intervalle de 0° à 100°, atteignent à peine 0°,2, peuvent dépasser 10° aux températures voisines de 350°.

En résumé, le thermomètre à mercure est passible d'une série de causes d'erreur qui font que, non-seulement les indications de deux instruments différents, mais même celles d'un seul et même exemplaire ne sont pas toujours concordantes. La plupart de ces erreurs, par une série de précautions minutieuses, se laissent, il est vrai, réduire à quelques centièmes de degré, mais il en est une, celle qui résulte de la dilatation du verre, que l'on ne parvient à éliminer que par la comparaison de l'instrument avec le thermomètre à air. Cette comparaison a du reste l'avantage d'éliminer du même coup les erreurs de calibrage et de graduation. Il importe donc d'y recourir, en s'assurant au préalable, au moyen d'un index mercuriel détaché le long de la tige, que celle-ci ne présente pas de ces variations brusques qui devraient de suite faire rejeter l'instrument.

§ III. — Thermomètres spéciaux.

Thermomètres calorimétriques. — Tandis qu'un thermomètre étalon possède toujours les points 0 et 100, un

thermomètre calorimétrique ne comprend qu'une portion de l'échelle assez petite (10 à 20 degrés) pour pouvoir être subdivisée en 1/50es de degré. La graduation a lieu par comparaison avec un étalon ; on suspend les thermomètres à comparer dans un vaste bain d'eau dont on ne fait varier la température qu'avec une lenteur extrême en y ajoutant des quantités convenables d'eau chaude. On agite le liquide d'une façon continue, on secoue les thermomètres avant les lectures et on fait celles-ci avec toutes les précautions précédemment indiquées. On construit une courbe des résultats en prenant pour abeisses les indications du thermomètre étudié et pour ordonnées les corrections correspondantes. On dresse à l'aide de cette courbe une table de correction. Il suffit ensuite de procéder de temps à autre à la vérification du zéro, qui du reste varie peu, les thermomètres calorimétriques n'éprouvant guère d'autres oscillations que celles de la température ambiante. Les thermomètres calorimétriques doivent être réduits en eau : l'opération s'exécute, soit empiriquement au moyen du calorimètre et d'un second thermomètre, soit mieux par la pesée séparée des divers éléments dont ils secomposent.

Thermomètres médicaux. — Les thermomètres médicaux dont la figure 9 représente une forme, sont, comme les précédents, des thermomètres à échelle fractionnée. Comme eux, ils doivent être précis et sensibles. Leur échelle ne dépasse guère 45°. Ils donnent généralement le 1/5 ou le 1/10e de degré. On les gradue aussi par comparaison. Certains portent le zéro, mais alors, pour donner à la tige une longueur moindre, on ménage souvent dans le tube thermométrique un réservoir intermédiaire suf-



Figure 9.

fisant pour loger le mercure que la dilatation pousse jusqu'à la portion utile de l'échelle.

Thermomètre métastatique. — Sous ce nom, Walferdin a imaginé un thermomètre qui, à lui tout seul, quoique ayant une tige de très faible longueur, remplace toute une série de thermomètres à échelle fractionnée. Le réservoir est très petit et la tige, divisée en parties d'égale capacité, a une étroitesse telle qu'une variation de température de 3° à 4°, suffit pour faire parcourir à la colonne mercurielle toute l'étendue de l'échelle. Le tube se termine par une ampoule et l instrument est rempli de mercure, même à la température la plus basse qu'on se propose d'apprécier.

Avant d'employer le thermomètre, on en règle la course, de manière que le sommet de la colonne mercurielle se trouve dans la tige pour les températures à mesurer. Supposons qu'il s'agisse d'évaluer des températures comprises entre 35 et 40°, on porte l'instrument à une température un peu supérieure à 40°, puis, l'abandonnant au refroidissement, on lui imprime une secousse brusque, qui a pour effet de briser la colonne mercurielle au niveau du point rétréci au-dessous de l'ampoule. Le mercure contenu dans celle-ci y reste, tandis que, par refroidissement, le niveau du liquide situé au-dessous s'abaisse. L'instrument est ensuite employé comme un thermomètre ordinaire et l'on a soin, à chaque observation, de noter celle des divisions marquées sur la tige qui correspond à la position d'équilibre du sommet de la colonne mercurielle. On convertit ensuite en degrés centigrades les indications obtenus, en s'aidant de la comparaison avec un étalon.

Walferdin a employé des thermomètres métastatiques pour lesquels le degré centésimal avait 1 décimètre de longueur. Une division en millimètres donnait donc

directement le centième de degré, et une division en demi-millimètres, aisément lisible, le demi-centième; l'emploi de la loupe permettait d'apprécier le dixième de millimètre et partant le millième de degré.

Walferdin a pu augmenter encore davantage la sensibilité du thermomètre, on choisissant de ces tubes à calibre si fin qu'il est impossible d'y introduire du mercure. Il en fait, quoique à grand peine, des thermomètres métastiques à alcool; il y introduit un très petit globule de mercure, qui, chose singulière, peut très aisément s'engager et courir dans la tige, maintenant qu'elle est pleine d'alcool. Quand on chauffe, il monte dans la chambre; quand on refroidit, il descend dans le réservoir, mais il est toujours possible de le faire revenir dans la tige et de l'y maintenir à une température t quelconque. Si ensuite cette température varie, l'index se déplace avec tant de rapidité que l'appareil peut accuser un millième de degré.

Thermométrie médicale. — La thermométrie médicale ne constitue pas un procédé de recherches ayant ses instruments et ses méthodes propres; elle présente seulement quelques difficultés spéciales d'observation, soit par suite des faibles variations de température qu'il s'agit de mesurer, soit par suite des circonstances même au milieu desquelles la mesure de la température doit être faite.

C'est peut-être là une des principales causes, implicites d'ailleurs, qui, pendant de longues années, ont fait rejeter par les cliniciens, l'emploi des thermomètres, comme ils rejetaient, ou tout au moins négligeaient l'emploi de toute méthode d'observation précise et vraiment scientifique.

Peut-on comprendre autrement que presque tous les écrivains médicaux de la première moitié de ce siècle,

pour ne parler que de ceux-là, se soient élevés contre l'introduction du thermomètre en clinique? Si l'on veut apprécier la températnre du corps, « le tact, dit Double, est de tous les moyens le plus sûr », et cet auteur écrit tout un chapitre, contre l'emploi du thermomètre (1). « Pour l'appréciation de la chaleur morbide, le meilleur le seul instrument même que le médecin puisse employer, affirme Chamel, est la main, et le *thermomètrè ne donne qu'une idée imparfaite de l'élévation de la température* » (2).

Le temps a eu raison de ces résistances non justifiées, et le thermomètre est aujourd'hui entre les mains de tous les praticiens.

S'il y avait quelques réserves à faire à propos de l'emploi du thermomètre, ce serait en ce qui touche aux conséquences à tirer des indications de l'instrument. La température en effet n'est que la manifestation extérieure et assez facilement mesurable, sur le vivant, des actions calorifiques dont les tissus vivants sont le siège, et l'on conclut à l'énergie de celles-ci par la grandeur de celle-là. Il en serait rigoureusement ainsi au cas où le corps d'un seul et même sujet resterait identique à lui-même, quant à la capacité calorifique, pendant tout le temps des observations et où des sujets différents possèderaient des chaleurs spécifiques égales. Les résultats obtenus seraient alors rigoureusement comparables.

Cette condition est presque toujours réalisée dans les expériences que l'on fait sur des animaux, dans les laboratoires. Mais on ne peut affirmer qu'il en soit encore ainsi chez les malades. Souvent, en effet, il survient entre le début et la terminaison de la maladie, des dif-

(1) Double. Séméiologie, t. II, 1811.

(2) Chomel. Eléments de pathologie générale, p. 307, 1856.

férences notables dans la proportion relative ou la constitution de tels ou tels tissus de l'organisme; or, ces divers tissus ont des chaleurs spécifiques assez notablement différentes, comme nous le verrons plus loin, et nous ne croyons pas qu'on ait encore cherché quelle influence peuvent avoir sur la manifestation extérieure de la température ces variations possibles d'emmagasinement du calorique par la chaleur spécifique des tissus (1).

Mais nous n'avons pas, dans notre travail, à discuter les résultats et les conséquences de la thermométrie clinique ; il nous suffit d'avoir signalé une cause d'erreur dont nous ne pouvons guère d'ailleurs prévoir l'importance et qui est, peut-être, négligeable.

Aussi n'ajouterons-nous rien à ce qui précède et passerons-nous à la description rapide des instruments spécialements imaginés en vue des recherches pathologiques et physiologiques.

On donne aux thermomètres médicaux diverses formes suivant les usages auxquels on les destine. Les modifications affectent principalement le réservoir. Leur but est d'assurer une application plus exacte. C'est ainsi qu'on a construit des thermomètres *utérins*, en forme de sonde, des thermomètres *oculaires*, à réservoir aplati, en lame recourbée, pouvant s'appliquer sur le globe de l'œil ou s'adapter au cul-de-sac conjonctival, des thermomètres pour la température superficielle, à réservoir aplati en disque, ou roulé en spirale, auxquels la tige est perpendiculaire. Malgré la diversité des formes proposées, aucune, dit M. Redard (2), ne remplit les conditions d'un instrument de précision. La détermination de la température locale avec des thermomètres est, du reste, entourée de grandes difficultés.

(1) A. Imbert. Notes du cours.

(2) Traité de thermométrie médicale.

Pour la température des organes profonds, on emploie, chez les animaux, des thermomètres dont le réservoir, terminé en pointe métallique, permet une introduction facile dans les tissus. Pour les vaisseaux, Heidenhain et Cl. Bernard ont employé des thermomètres assez fins pour pouvoir pénétrer dans ces organes sans empêcher la circulation (1). Pour l'intestin, Kronecker et Mayer ont employé de petits thermomètres à maxima, enfermés dans une mince capsule métallique et qu'ils faisaient avaler aux animaux. Des thermomètres identiques peuvent aussi être introduits dans les vaisseanx, circuler dans les gros troncs artériels et veineux, et donner ainsi la température du sang qu'ils contiennent.

Thermomètres à alcool, à sulfure de carbone, etc. — Le mercure doit le choix qui a été fait de lui, comme substance thermométrique usuelle, à des raisons multiples dont les principales sont l'intervalle de sa liquidité, la facilité avec laquelle on l'obtient pur et, par conséquent, toujours identique à lui-même et la grandeur de sa conductibilité calorifique. Mais il n'est pas le seul liquide usité. Pour les températures inférieures à 35°, l'emploi de liquides plus difficilement congelables est d'ailleurs nécessaire. On se sert alors habituellement de l'alcool ou du sulfure de carbone ; mais on pourrait avantageusement, suivant I. Pierre, recourir à l'oxyde, au chlorure ou au bromure d'éthyle.

La dilatation de ces liquides en fonction de la température mesurée par le thermomètre à air est exprimable, comme pour le mercure, par une formule parabolique ; l'application de leur dilatation apparente à la mesure des températures, est soumise à des observations ana-

(1) Mantegazza prend la température de l'urine recueillie dans un vase chauffé à 36°, et Artmann reçoit simplement le jet d'urine au sortir de la vessie sur un thermomètre petite boule.

logues à celles que nous avons faites à propos du mercure; les indications obtenues ne sont pas comparables.

Les thermomètres à alcool, à sulfure de carbone, etc., sont gradués par comparaison avec un étalon, le point 100 ne pouvant pas être déterminé directement. Généralement on partage en t divisions, l'intervalle entre le zéro observé directement et un repère t obtenu à l'aide d'un étalon et on prolonge la graduation. Mais l'échelle ainsi obtenue ne donne pas des températures exactes, en dehors des points 0° et t°. Recknagel, comparant un thermomètre à alcool absolu et un thermomètre à air, d'accord à 0° et à 15°, a constaté des écarts croissants avec l'abaisement de la température. Le thermomètre à alcool était constammeut en retard sur le thermomètre à air. Le retard atteignait 10°,5 à 80°. Il eut été plus considérable avec de l'alcool aqueux. Il est vrai qu'une compensation partielle peut résulter de l'adhésion de l'alcool pour le verre, car, pendant la dépression, la colonne liquide reste soulevée d'une quantité proportionnelle, suivant Recknagel, au nombre de degrés parcourus et susceptible de s'élever au-dessus de 4°.

Thermomètres à maxima et à minima. — On a beaucoup varié leurs formes. Nous croyons devoir nous borner à l'indication du principe des plus importantes d'entre elles.

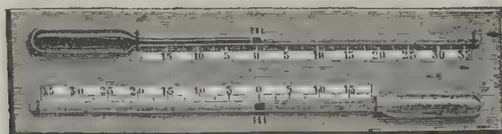


Figure 10.

Dans les instruments si connus de Rutherford (fig. 10) et de Six et Bellani, les maxima et minima sont indiqués

par les positions d'index mus par la colonne thermométrique.

Dans le thermomètre à maxima de Negretti, le mercure se brise au moment de la contraction et la colonne liquide qui se trouvait dans la tige au moment du maximum y reste.

Le thermomètre à maxima de Magnus est effilé et ouvert à son extrêmité ; il ne garde donc que la quantité de mercure qui le remplit au moment du maximum. Celui-ci est ensuite retrouvé par comparaison avec un thermomètre ordinaire. Walferdin a eu l'idée d'entourer l'extrêmité de l'instrument par une ampoule : elle reçoit le mercure qui s'écoule et sert au remplissage qui doit précéder chaque détermination.

Le thermomètre à minima de Walferdin repose sur un principe analogue ; le réservoir est rempli par du mercure en bas et par de l'alcool en haut ; la tige, fermée en haut, s'ouvre inférieurement dans l'alcool. Le minima est indiqué, après un réglage préalable, par la température pour laquelle la colonne mercurielle contenue dans la tige affleure à la pointe de celle-ci.

Le thermomètre à minima de Casella et le thermomètre à maxima de Geissler sont basés sur ce phénomène de capillarité, que le mercure passe aisément d'un tube étroit dans un tube plus large et difficilement en sens inverse.

Walferdin a construit un thermomètre métastatique à maxima, qui se distingue par la présence d'un index de mercure, séparé du reste de la colonne liquide. Quand la température s'élève, l'index, chassé par la colonne thermométrique monte aussi, et reste ensuite en place quand la température baisse, indiquant par sa position, le maximum qui a été atteint. On obtient cet index en chauffant le réservoir jusqu'à ce que le mercure pénètre un peu dans l'ampoule, détachant alors le som-

met de la colonne par une secousse brusque, laissant un peu réfroidir et poussant l'index dans la tige, par application de la chaleur sur l'ampoule.

A côté de ce thermomètre, borné à l'intervalle de température pour lequel il a été construit, Walferdin en a imaginé un autre à double ampoule qui réunit les avantages du thermomètre métastatique à ceux du thermomètre à maxima : l'ampoule supérieure sert à loger le mercure qui ne doit pas servir dans les conditions de l'expérience et permet ainsi le réglage de l'appareil ; l'ampoule inférieure est destinée à la formation de l'index.

Sous le nom de thermomètre à fièvre (fig. 11), on a désigné un thermomètre médical, destiné à mesurer le maximum de la température du sang au voisinage de 37° : la colonne mercurielle est interrompue par une très petite bulle d'air, et la tige présente inférieurement une double courbure qui s'oppose à la réunion de l'index, avec le mercure du réservoir. Avant chaque observation, on secoue l'instrument de manière à amener l'index à une hauteur convenable.

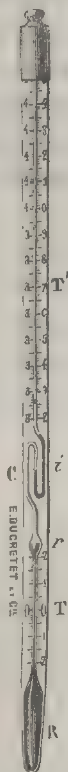


Figure 11.

Thermomètres métalliques. — Le plus sensible est celui de Bréguet, fondé sur les propriétés des lames de compensation (fig. 12). Il doit à sa faible masse la faculté de se mettre très rapidement en équilibre de température. On sait qu'il consiste en un ruban formé de platine, d'or et d'argent superposés par ordre de dilatabilité. Ce ruban, roulé en hélice, suspendu par son extrémité supérieure, libre à son extrémité inférieure qui porte une aiguille, subit des déformations sous l'ifluence des variations de température, dont la valeur est indiquée

par les déplacements d'une aiguille sur une graduation empirique.

On donne aussi au thermomètre métallique, sous le nom de thermomètre à cadran, la forme très portative d'une montre. La lame est recourbée en forme d'U; une de ses extrémités est fixe, et l'autre s'appuie sur un levier du premier genre, dont le bras opposé prend la forme d'un secteur denté ayant son centre au point

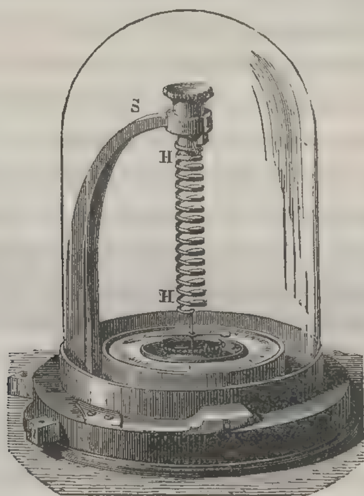


Figure 12.

d'appui du levier. Ce secteur mène un pignon denté, portant une aiguille qui parcourt la graduation empirique d'un cadran. Un ressort antagoniste tend à faire mouvoir le levier en sens inverse de la dilatation de la lame.

Tous les appareils de ce genre ont le défaut commun de n'être jamais rigoureusement comparables à eux-mêmes. Les solides non cristallisés subissent en effet, sous l'influence des variations fréquentes de la température, des modifications moléculaires de l'ordre de

celles qui affectent l'enveloppe des thermomètres ä mercure, et ne reviennent pas exactement à leurs dimentions primitives, quand, après un certains laps de temps, ils se retouvent à la même température.

Thermomètres enregistreurs. — Les thermomètres enregistreurs ou thermographes, sont destinés à donner un tracé graphique continu, d'où l'on puisse déduire la valeur numérique de la température de l'air à un moment quelconque. Parmi les principaux, nous signalerons ceux de Marey (1), Witz (2), de Niaudet (3), de Pictet et Cellarier (4), et enfin de Marié-Davy (5), employé à l'observatoire météorologique de Montsouris. On a tenté de les appliquer aux expériences physiologiques et à la clinique.

(1) Méthode graphique, p. 331.

(2) Des thermomètres et des thermographes médicaux. (Journal de sciences de Lille, 1880.)

(3) André. Thèse de Lyon, 1881. Contribution à la thermographie.

(4) Méthode générale d'intégration continue. Genève, 1879.

(5) Annuaire de l'observatoire de Montsouris, 1877, p. 269.

II. — APPAREILS THERMO-ELECTRIQUES

Les appareils thermo-électriques sont fondés sur le développement de courants électriques par la chaleur.

Lorsqu'on chauffe la soudure de deux métaux dissemblables, cette soudure est le siège d'une force thermo-électromotrice. Cette force électromotrice, constante pour une température déterminée t, est en général liée à celle-ci par une expression de la forme.

$$e = \alpha + \beta t + \gamma t^2.$$

La force thermo-électromotrice totale développée dans un circuit est la somme algébrique de toutes les forces électromotrice développées aux différentes soudures.

Dans un élément thermo-électrique dont les soudures sont aux températures t et t' et possèdent les forces électromotrices e et e', on a

$$E = e' - e = \beta (t' - t) + \gamma (t'^2 - t^2)$$
$$= (t' - t)\left[\beta + 2\gamma \frac{t' + t}{2}\right]$$

On voit que $E = 0$, non seulement quand $t = t'$, mais encore quand

$$\beta = - 2\gamma \frac{t' + t}{2}$$

d'où :

$$\frac{-\beta}{2\gamma} = \frac{t' + t}{2}.$$

Cette valeur particulière de la température moyenne des soudures pour laquelle le courant est constamment nul constitue un *point neutre* ou *point d'inversion*. En deçà et au delà de ce point, la force thermo-électromotrice change de signe.

Entre de certaines limites, différentes d'une paire de métaux à l'autre, la force thermo-électromotrice, pour une température moyenne constante, est proportionnelle à la différence de température des soudures. Il en est de même de l'intensité du courant, en tant que la résistance du circuit ne change pas.

Pour le couple fer-cuivre, l'un des plus usités, Avenarius a trouvé que l'intensité des courants, mesurée avec une unité arbitraire, était exprimée par l'équation

$$J = (t' - t)\,[0{,}9653 - 0{,}00175\,(t' - t)]$$

qui donne :

$$J = 0$$

pour

$$\frac{t' + t}{2} = 275^{\circ}{,}8.$$

Le point neutre est donc ici 275°,8. Le courant va du cuivre au fer ou du fer au cuivre, à travers la soudure chaude, suivant que la température moyenne est inférieure ou supérieure à ce nombre.

Tout appareil thermo-électrique comprend une pile thermo-électrique et un galvanomètre ; le tout constitue ce qu'on appelle le *thermo-multiplicateur*, dénomination mauvaise d'ailleurs, si l'on voulait la prendre dans son sens exact.

La pile de Nobili, perfectionnée par Melloni, est formée, comme on sait, de barreaux de bismuth et d'antimoine très déliés, soudés et repliés sur eux-mêmes en

zigzag, de manière que toutes les soudures paires soient d'un côté, et les soudures impaires de l'autre (Fig. 13).

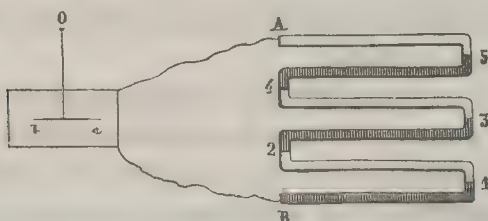


Figure 13.

Les deux extrêmités de la chaîne aboutissent à deux bornes, qu'on relie au galvanomètre. La moindre différence de température se révèle par les mouvements de l'aiguille aimantée.

Quelquefois les barreaux sont disposés en une seule rangée (*piles linéaires*) ; mais ordinairement on les dispose en plusieurs rangées parallèles de manière à

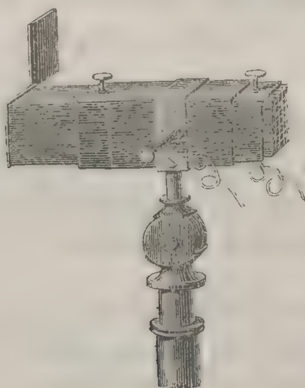


Figure 14.

former un parallélipipède que l'on place dans une garniture en laiton, et sur l'une des faces duquel se présentent toutes les soudures impaires, tandis que les soudures paires sont sur la face opposée. (Fig 14).

Melloni s'est servi de son appareil thermo-électrique pour mettre en évidence la chaleur chez les insectes, les mollusques et les corps phosphorescents, et M. Janssen pour étudier l'absorption de la chaleur par les milieux transparents de l'œil.

La pile thermo-électrique a subi diverses modifications en vue de recherches physiologiques.

Heidenhain la réduit à des dimensions telles que les faces peuvent être entièrement recouvertes par un muscle gastrocnémien de grenouille de moyenne grosseur. L'extrémité de la pile sur laquelle le muscle doit être appliqué est enchâssée dans un cadre de liège dont la face antérieure forme la continuation de celle de la pile, et sert à fixer les tendons du muscle au moyen d'aiguilles.

La pile est fixé à un système de leviers qui lui permettent de légers mouvements de haut en bas et d'avant en arrière tout en maintenant sa face parallèle à un plan vertical déterminé; elle peut ainsi suivre la contraction du muscle. Les extrémités de la pile se continuent avec des fils de cuivre recourbés en bas et dont les extrêmités plongent dans de grands godets à mercure, auxquels aboutissent aussi les extrémités du galvanomètre.

La pile avec ses accessoires est enfermée dans une chambre humide. Le fémur étant saisi dans une pince, le muscle pend verticalement et recouvre la face de la pile où il est fixé; un fil, attaché à l'extrêmité inférieure du tendon, se rend à un myographe, à travers un trou pratiqué dans le fond de la chambre. Un mécanisme particulier permet d'ailleurs d'exciter à volonté le muscle de l'extérieur.

La pile de Fick offre une masse bien plus réduite encore. C'est une pile linéaire. Elle est composée de lames excessivement minces, de maillechort et de fer

blanc. Les soudures d'un même côté, superposées en série, constituent un peigne dont les dents ont à peu près l'épaisseur d'une feuille de papier. Pour consolider la pile, on a coulé en son milieu un petit bloc de plâtre duquel se détachent en avant et en arrière les soudures paires et les soudures impaires. Les extrémités de la pile formées par de forts fils de cuivre sont également noyées dans le gypse. Elles sortent de chaque côté, s'infléchissent en bas et aboutissent au fond de godets à mercure, où plongent aussi les fils galvanométriques; cette disposition permet de légers déplacements de la pile tout en maintenant la fermeture du circuit.

Les piles dont il vient d'être question sont inapplicables aux recherches physiologiques où il s'agit de mesurer la température de parties situées profondément à l'intérieur du corps. Pour atteindre ce but, on a imaginé les *aiguilles thermo-électriques*. Ces aiguilles sont formées de deux fils soudés par un de leurs bouts. Le bismuth étant le métal le plus thermo-positif, et l'antimoine le métal le plus thermo-négatif, aucune paire de métaux ne développe un courant plus intense que le couple *Bi*-*Sb*, mais la nécessité de former des points de contact, d'étendue très limitée, entre les deux métaux et d'éloigner les soudures le plus possible des rhéophores, ne permet guère l'emploi de métaux aussi cassants, qu'on ne peut étirer en fils. M. Rosetti (1) a donné la préférence aux trois couples F*e*-C*u*, fer-packfong et acier-packfong; le couple F*e*-P*t* fournit aussi de bons résultats.

Il importe que la masse des soudures soit la plus faible possible, et que l'appareil thermo-électrique réalise le plus haut degré de symétrie, la forme des aiguilles étant d'ailleurs extrêmement variée, suivant le but à atteindre.

(1) Ann. Chim. Phys., 4e série, t. XIII, p. 68, 1868.

Becquerel (1), qui le premier a introduit ces appareils dans les recherches de physiologie, s'est surtout servi d'aiguilles à *soudure médiane;* chacune d'elles est composée d'un fil de fer et d'un fil de cuivre de même diamètre et de même longueur, soudés bout à bout; elles sont unies par leur extrêmité fer au moyen d'un fil de même métal, assez long pour permettre de les écarter considérablement l'une de l'autre; par le bout opposé, elles sont réunies au galvanomètre par un fil de cuivre.

M. Helmoltz, dans ses mesures sur la contraction musculaire, employait une sorte de pile dont chaque élément comprenait une lame de fer soudée à chacun de ses bouts à une lame de maillechort, moitié plus courte et terminée en pointe, afin de pouvoir transpercer les tissus.

Dutrochet (2), employait plus spécialement des aiguilles à *soudure termino-latérale*, composées d'un fil de fer recourbé sur lui-même, soudé par chacune de ses extrémités et latéralement avec un fil de cuivre de même diamètre. Après la soudure, les deux fils sont recouverts d'un vernis dans le double but de les isoler l'un de l'autre et de les garantir de toute action chimique extérieure.

Un élément thermo-électrique très commode en certains cas est le suivant : les deux fils hétérogènes, disposés parallèlement, sont soudés entre eux par un de leurs bouts; par l'autre, ils sont soudés à des fils de cuivre de très grande longueur, destinés à compléter le circuit au moyen du galvanomètre. Les deux dernières soudures sont maintenues à une température constante et bien connue. Pour cela, on les renferme

(1) Ann. Chim. Phys., 2e série, t. LIX, p. 113.
(2) Ann. des Sc. nat., 2e série. (Botanique, t. XIII, p. 5.)

dans un tube de verre plein d'alcool ou d'huile de pétrole, de part et d'autre du réservoir d'un thermomètre sensible. Le tout, tube et fils, est protégé par une gaine thermiquement et électriquement isolante.

On doit à M. d'Arsonval des aiguilles de forme très commode, à *soudure concentrique*. Un des fils est remplacé par un tube métallique très fin, dans l'axe duquel s'engage le second fil, qui vient se souder à l'extrémité fermée du tube ; il n'y a ainsi à l'extérieur qu'un seul métal. Ces aiguilles peuvent du reste être *nues* ou *engainées* dans une sonde en gomme élastique (*sondes thermo-électriques*).

On a employé les appareils thermo-électriques à la mesure des températures locales, soit en les appliquant directement (Lombard), soit en les tenant à une certaine distance pour éviter les frottements et n'utilisant que le rayonnement (Kronecker et Chistiani, Pflüger). M. le professeur Gavarret (1), sous le nom de *disques thermo-électriques*, a décrit un appareil très commode à appliquer sur les parties les plus éloignées d'un animal : chaque couple est formé d'un cylindre de bismuth étalé inférieurement en disque de 1 centimètre de diamètre au plus, et soudé à un mince disque de cuivre d'égal diamètre. Le cuivre est recouvert d'un vernis protecteur. Le cylindre de bismuth est soudé supérieurement à un cylindre de cuivre, terminé par une poupée à vis à laquelle se fixe le fil galvanométrique. Un tube de bois ou d'ivoire muni d'un manche entoure les cylindres de cuivre et de bismuth, et permet de manœuvrer le couple tout en le garantissant de la chaleur de la main.

L'emploi des couples thermo-électriques présente dans beaucoup de circonstances de grands avantages sur les procédés thermométriques ordinaires.

(1) De la chaleur produite par les êtres vivants, p. 31.

La sensibilité est extrême. Avec un galvanomètre médiocrement sensible, une différence de 1° centigrade entre les températures des deux soudures produit aisément une déviation galvanométrique de 5° dans le couple *Fe-Cu* et de 10° dans le couple *fer-packfong*. En se plaçant dans des conditions convenables, Helmoltz a pu mesurer des différences de température de $\frac{1}{1000}$ de degré.

La forme des aiguilles thermo-électriques « permet de les introduire dans l'intérieur des tissus et d'explorer la température de parties profondément situées, sans causer de délabrement, et sans qu'il soit besoin d'aucune mutilation préalable : on peut ainsi, par exemple, très facilement constater la température du sang dans les artères et dans les veines, sans causer le moindre trouble dans la circulation A cause de leur faible volume, elles peuvent être mises en contact avec des corps de très petite dimension, sans que l'on ait à craindre que la température de ces corps soit altérée par la quantité de chaleur cédée ou absorbée par l'instrument. Enfin les aiguilles thermo-électriques se mettent si vite en équilibre de température, leurs indications sont si rapides, qu'elles sont aptes à accuser les variations de température les plus soudaines, dans les parties au milieu desquelles leurs soudures sont plongées » (1).

L'application des appareils thermo-électriques à des mesures de température nécessite la construction d'une table qui permette de traduire en degrés centésimaux les déviations de l'aiguille du galvanomètre. M. Gavarret indique le procédé suivant : « L'une des soudures est placée dans un bain d'huile à la température de l'air ambiant, l'autre dans un second bain d'huile

(1) Gavarret. De la chaleur produite par les êtres vivants, p. 29.

dont la température est peu supérieure à l'atmosphère et qui se refroidit très lentement ; deux thermomètres très sensibles donnent à chaque instant la température de chacun de ces deux bains. L'aiguille, d'abord écartée de sa position d'équilibre, rétrogade vers le zéro de la graduation du galvanomètre, à mesure que le second bain d'huile se refroidit et tend à se mettre en équilibre avec le premier. On note alors avec soin les diverses positions successivement occupées par l'aiguille aimantée, et on place en regard la différence des indications fournies par les deux thermomètres » (1).

La graduation de l'appareil doit être vérifiée et refaite fréquemment.

Pour faire une détermination, on prend deux aiguilles identiques : la soudure de l'une d'elles est placée dans une étuve à température constante, 0°, par exemple ; la soudure exploratrice est introduite dans le milieu dont on cherche la température ; on observe les déviations correspondantes de l'aiguille, et la courbe de graduation ou la table donne alors l'excès de température d'une soudure sur l'autre. On peut se passer de la graduation en retirant l'aiguille de l'organe et en la plaçant dans un bain dont on élève progressivement la température jusqu'à ce que le galvanomètre donne la même déviation que dans le premier cas.

Quand il s'agit de déterminations délicates, on emploie un galvanomètre sensible à miroir et on observe les déviations par la méthode de Gauss.

D'après Rosetti, on accroît considérablement la précision des mesures, et on supprime les irrégularités qui avaient désespéré Regnault (2) en introduisant dans le

(1) Loc. cit., p. 27.

(2) Mém. de l'Acad. des sciences, t. XXXI, p. 240.

circuit un commutateur qui permette de lancer le courant successivement dans les deux sens à travers le fil du galvanomètre, de manière à dévier l'aiguille tour à tour à droite et à gauche du zéro. On prend à chaque détermination la moyenne arithmétique des deux lectures.

III. — MESURE DES HAUTES TEMPÉRATURES.

§ I. — Méthodes optiques.

Elles reposent sur des mesures spectro-photométriques. Nous n'en indiquerons que les principes.

M. Violle (1) mesure le rapport de l'intensité lumineuse d'une même radiation émanant d'une part du corps de température inconnue, d'autre part d'un autre corps de température connue, la surface d'émission et le pouvoir émissif étant les mêmes pour les deux corps. Il a donné des valeurs numériques des températures correspondant à des rapports connus de l'intensité de la lumière rouge émanant de la source à étudier et du platine porté à la température de fusion de l'argent.

Cette méthode, dit M. Crova, est d'une exécution peu pratique à cause de la difficulté que l'on éprouve à se procurer une source lumineuse rigoureusement constante et toujours comparable à elle-même, et à obtenir des surfaces d'émission constantes.

M. Crova (2) prend le rapport des intensités I et I′ d'une même radiation λ dans le spectre de la source de température inconnue x et dans celui d'une source de température connue t, et le divise par le rapport des intensités I_1 et I_1' d'une autre radiation déterminée λ' dans

(1) Compt. rend., t. LXXXVIII, p. 171, 1879.
(2) Compt. rend., t. LXXXVIII, p. 332 et 979.

les deux mêmes spectres. Il détermine empiriquement la relation entre les températures cherchées et les rapports ci-dessus indiqués, mesurés au moyen d'un spectrophotomètre.

M. Crova prend pour terme de comparaison la lumière d'une lampe modérateur dont il fait arbitrairement la température égale à 1000. Adoptant, comme radiations fixes, celles dont les longueurs d'onde sont 673 et 523, il a indiqué les nombres qui représent, *dans cette échelle arbitraire*, les *degrés optiques* de quelques sources lumineuses.

§ II. — Méthode calorimétrique.

L'indication de cette méthode aurait sa place naturelle dans la deuxième partie de ce travail. Nous dirons cependant par anticipation qu'entre la température x d'un corps échauffé, son poids p, sa chaleur spécifique c, la valeur en eau m d'un calorimètre avec tous ses accessoires, sa température initiale t et sa température finale θ, existe la relation

$$pc\,(x - \theta) = m\,(\theta - t)$$

d'où

$$x = \frac{m\,(\theta - t)}{pc} + \theta.$$

La connaissance de m, θ, t et p permet donc de calculer x.

Cette méthode calorimétrique convient surtout pour les hautes températures où le thermomètre ordinaire cesse d'être applicable. Comme corps chaud on emploie surtout une sphère de platine.

L'égalité précédente peut se mettre sous la forme

$$xc = \frac{m\,(\theta - t)}{p} + \theta c,$$

$x c$ et θc sont les quantités de chaleur qu'exige 1 gramme de platine pour passer o° à x° et de o° à θ°. Or, on peut d'avance dresser une table de ces quantités de chaleur en fonction des températures. On calcule alors $\frac{m(\theta - t)}{p}$ d'après les données de l'expérience, et on ajoute le produit θc correspondant à θ; on obtient ainsi $x c$ et les tables fournissent la valeur correspondante de x.

C'est là une des meilleures méthodes à employer pour les hautes températures. Mais le calorimètre doit être disposé de manière à éviter la projection de l'eau qui peut résulter de l'immersion du corps chaud. De tels appareils sont construits par Salleron et par Weinhold.

DEUXIÈME PARTIE

Calorimétrie.

UNITÉ DE CHALEUR

La notion de quantité de chaleur fut introduite dans la science par Black, vers 1763. Wilcke (1) le premier chercha à évaluer, d'après le poids de neige fondue, la quantité de chaleur qu'abandonne un corps en se refroidissant. Sa méthode fut reprise plus tard par Lavoisier et Laplace; plus récemment, elle a été perfectionnée par Bunsen.

Black est le fondateur de la calorimétrie. Parmi ses continuateurs, citons, en Angleterre, Irvine, Crawford, Andrews, Joule; en France, Lavoisier et Laplace, Dulong et Petit, Regnault, Hirn, Favre et Silbermann, Marignac, Berthelot; en Suède, Wilcke; en Danemark, Thomsen; en Allemagne, Kopp, Neumann, Bunsen.

L'unité de chaleur universellement adoptée est la *calorie* ou chaleur spécifique de l'eau. Elle repose sur l'unité arbitraire de température ou degré centigrade, que rien ne rattache au système d'unités absolues, dont l'usage tend à s'introduire de plus en plus dans la science. C'est qu'à l'époque où les recherches précises ont commencé sur la chaleur, on ignorait les relations qu'elle présente avec les phénomèmes mécaniques; on

(1) Mém. de l'Acad. suédoise, t. XXXIV, p. 95, 1712.

ne put donc faire choix que d'unités, sans doute, entièrement arbitraires, mais dont l'usage est maintenant si général, qu'il est bien difficile de songer à remplacer le système vulgaire, par le système absolu. *L'unité absolue* de chaleur serait la quantité de chaleur équivalente à un *erg* et aurait pour valeur en calories :

$$\frac{1}{4,25 \times 10^7}.$$

Il importe avant tout, qu'une unité soit bien définie. Or, toute chaleur spécifique est fonction de la température. On sait que pour porter de la température t à la température t', l'unité de masse d'un corps, il faut lui communiquer une quantité q de chaleur exprimée par

$$q = a\,(t' - t) + b\,(t'^2 - t^2) + c\,(t'^3 - t^3) + \dots$$

d'où

$$\frac{q}{t' - t} = a + b\,(t' - t) + c\,(t'^2 + t't + t^2) + \dots = c_{t-t'}$$

et, si t' se rapproche indéfiniment de t, à la limite :

$$c_t = a + 2bt + 3ct^2 + \dots$$

$c_{t-t'}$ est la chaleur spécifique moyenne entre t et t' et c_t la chaleur spécifique élémentaire du corps, considéré à t.

Les propriétés de la fonction

$$c = \varphi\,(t)$$

sont telles que les valeurs numériques de la chaleur spécifique moyenne, entre t et $t + 1$ et de la chaleur spécifique élémentaire à t ne diffèrent pas dans les décimales utiles.

Cela posé, plusieurs physiciens (Bunsen, A. Schuller, V. Wartha (1), ont proposé pour unité de chaleur la

(1) Ber. d. Chem. Ges. X, 1298.

chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 0° et 100°. Cette unité serait indépendante du choix de toute échelle thermométrique et facile à établir expérimentalement. Mais cette opinion n'a pas exclusivement prévalu. Généralement on s'accorde à définir la calorie la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 0° et 1°. Cependant certains, par exemple Maxwel, adoptent l'intervalle de 4° à 5°, tandis que d'autres préfèrent l'intervalle de 15° à 16°, sous prétexte que c'est au voisinage de ces températures qu'ont lieu la plupart des mesures calorimétriques. Il y a donc lieu de distinguer la calorie *moyenne* de la calorie *élémentaire*. Malheureusement le rapport de ces deux unités n'est pas encore définitivement fixé, malgré les travaux de Regnault (1), Jamin et Amaury (2), Bosscha (3), V. Münchhausen, U. Wülner (4), Baumgartner, L. Pfaundler, etc. D'après les déterminations de Regnault, la calorie moyenne vaudrait 1,005 fois la calorie élémentaire. Il faudrait donc multiplier par ce coefficient les mesures faites avec la première unité, pour les exprimer en fonction de la seconde. D'après les expériences de Baumgartner, calculées par Pfaundler, le rapport des deux calories ne serait pas 1,005, mais bien 1,015.

Si les grandeurs à mesurer sont relativement petites, on prend pour unité de masse le gramme au lieu du kilogramme, et pour unité de chaleur la *petite calorie* (*gramme-calorie*), au lieu de la *grande calorie* (*kilogramme-calorie*).

(1) Mém. de l'Acad., t. XXI.
(2) Compt. rend., LXX, p. 661.
(3) Pogg. Ann. Jubelbl.
(4) Wiedem. Ann. I, 592.

BUT DE LA CALORIMÉTRIE. — DIVISION DU SUJET

La calorimétrie étant la mesure en calories des quantités de chaleur qui résultent des transformations de l'énergie ; nous traiterons notre sujet dans l'ordre snivant :

§ I. — Mesure des quantités de chaleur nécessaires pour élever, dans des conditions déterminées, la température des corps. (Chaleurs spécifiques.)

§ II. — Mesure des quantités de chaleur nécessaires pour produire, dans des conditions déterminées, des changements d'état. (Chaleur de fusion, chaleur de vaporisation.)

§ III. — Mesure des quantités de chaleur consommées ou dégagées dans les phénomènes chimiques. (Chaleur de décomposition, de combinaison, de combustion, de substitution.)

§ IV. — Mesure des quantités de chaleur qui résultent d'autres transformations de l'énergie. (Equivalent calorifique du travail et de l'électricité.)

§ V. — Chaleur animale.

§ I. — Chaleurs spécifiques.

1° *Solides et liquides.*

Méthode de fusion de la glace. — Cette méthode, imaginée par Wilcke, a été appliquée, d'abord par Black

et Irwine (1), puis par Lavoisier et Laplace à des mesures précises.

On place dans de la glace sèche à 0° le corps de poids p échauffé à $t°$; on le laisse se refroidir à 0°; il a alors cédé de la chaleur qui a servi à fondre de la glace. On détermine le poids m de l'eau de fusion; la chaleur spécifique du corps est donnée par la relation.

$$x = \frac{79,35\, m}{\gamma t}.$$

1 kilogr. de glace à 0° exige en effet, pour fondre, 79°,25 calories.

On garantit le calorimètre contre tout apport de chaleur extérieure en l'entourant entièrement de glace fondante.



Figure 15.

Le calorimètre de Black consistait en un bloc de glace pure à 0°, creusé d'une cavité où l'on introduisait le corps. Le calorimètre de Lavoisier et Laplace (2) représenté par la figure 15, nécessite l'emploi d'un poids con-

(1) Fischer. Histoire de la physique, t. VII.

(2) Mém. de l'Acad. des Sc., 1780, et Œuv. de Lavoisier, t. II, p. 283.

sidérable du corps, l'eau de fusion restant en partie dans les interstices des fragments de glace.

Calorimètre de Bunsen (1). Au lieu de déterminer le poids de l'eau de fusion, Bunsen mesure la diminution de volume résultant du passage à l'état liquide. Soit u la diminution de volume d'un mélange de glace et d'eau, produite par un poids p du corps en se refroidissant de t à 0°; la chaleur spécifique x de ce corps a pour expression.

$$x = \frac{875,4\, u}{pt}.$$

D'après Bunsen, en effet le volume de 1 gr. de glace à 0° est $1^{cc},09082$ et celui de 1 gr. d'eau à la même température $1^{cc},00012$. La fusion de 1 gr. de glace, qui comsomme 79,25 calories, produit donc une diminution de volume de $0^{cc},0907$. La diminution volumétrique qui correspond à une calorie est donc de :

$$\frac{0,0907}{79.25} = \frac{1}{875,4}\ c\,c.$$

L'instrument représenté par la fig. 16 est tout en verre Le réservoir β dans lequel est soudé un tube ou moufle *A* est rempli, de γ en β, d'eau purgée d'air. Le reste du réservoir, ainsi que le siphon qui y fait suite, sont remplis de mercure dont la colonne se continue dans un tube gradué horizontal *S*. On détermine la congélation de l'eau autour du tube *A* en faisant circuler dans son intérieur de l'alcool très froid (ou en y vaporisant du chlorure de méthyle), et en plongeant ensuite le calorimètre dans la glace.

(1) Pogg. Ann., t. CLXI, s. 1. — Ann. Chim.-Phys., 3e série, t. XXIII, p. 50.

Pour se servir de l'appareil, on le fixe en D à un support et on enfonce le bouchon dans lequel passe le tube S jusqu'à ce que le mercure arrive à l'origine de la graduation. On introduit dans le moufle A de l'eau ou un autre liquide indifférent, on chauffe le corps, on le pro-

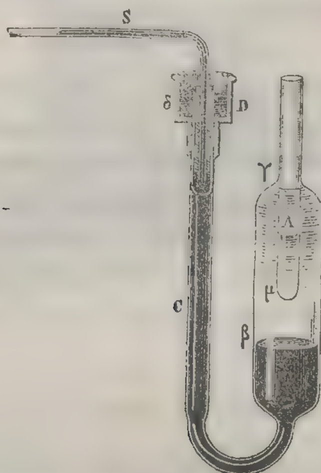


Figure 16 (1).

jette dans le liquide et on ferme le moufle par un bouchon. Le mercure rétrogade en S puis devient stationnaire. Soient n le nombre de divisions parcourues, v le volume d'une division, $u = nv$.

On obtient la valeur numérique de v en déterminant le poids π d'un index mercuriel qui occupe μ divisions à la température τ.

$$v = \frac{\pi\,(1 + 0{,}00018\,\tau)}{13{,}596\,\mu}.$$

Le calorimètre de Bunsen est très sensible; il n'exige qu'une minime quantité de matière, et une fois disposé il sert pour une série de déterminations à la condition d'entretenir matin et soir l'enveloppe de neige, ce qui,

(1) Fig. empruntée au Traité de chimie générale de Schutzenberger.

à vrai dire, n'est pas sans incommodité par les temps chauds.

Les chaleurs spécifiques sont toujours inférieures de 0,002 à 0,003 à celles que donne la méthode des mélanges. C'est que les chaleurs spécifiques sont prises de 0° à 100° dans le calorimètre de Bunsen et de 16° à 100° dans le calorimètre de Regnault.

Méthode des mélanges. — Le principe en est très simple. Supposons qu'on introduise un corps A, de poids p, de chaleur spécifique x et de température t, dans un liquide B de poids m, de chaleur spécique c et de température τ. Il s'établit aussitôt un échange de chaleur à la suite duquel les deux corps arrivent à un maximum θ de température. Admettant que la chaleur perdue par A soit gagnée par B, on a :

$$px\,(t - \theta) = mc\,(\theta - \tau)$$

d'où, respectivement, pour exprimer les chaleurs spcifiques moyennes de A et de B, dans les intervalles de t à θ et de θ à τ, les relations :

$$x = \frac{mc\,(\theta - \tau)}{p\,(t - \theta)} \qquad (1)$$

$$c = \frac{px\,(t - \theta)}{m\,(\theta - \tau)}.$$

Le liquide B est généralement de l'eau, dont on prend pour unité la chaleur spécifique moyenne dans les conditions de l'expérience. Le coefficient c devient alors 1 dans les équations précédentes.

L'appareil de Regnault comprend deux parties : le calorimètre proprement dit, où on fait le mélange et une étuve destinée à échauffer le corps.

Le calorimètre (fig. 17) consiste en un vase de laiton très mince, poli extérieurement afin de diminuer son

pouvoir émissif, et renfermé dans un second vase également en laiton, mais poli intérieurement, ce qui lui

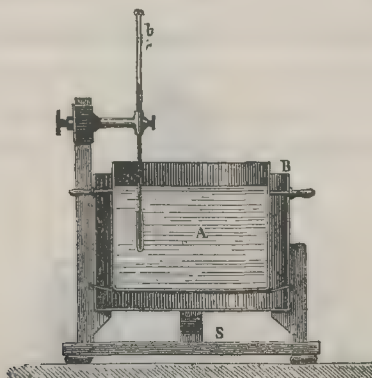


Figure 17.

permet de renvoyer la chaleur rayonnée par le premier. Pour éviter les pertes par les supports, on soutient le premier vase par quatre fils de soie tendus horizontalement et le second par des supports en bois.

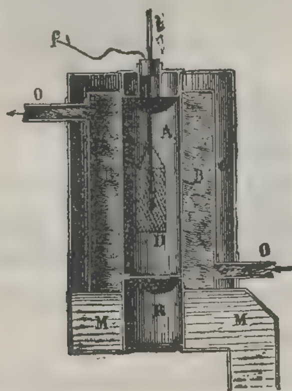


Figure 18.

Le corps étudié, réduit en petits fragments, est placé dans une corbeille en fils de laiton très minces, muni en son milieu d'un tube où s'engage le réservoir d'un

thermomètre. On échauffe le corps dans une étuve à triple enveloppe (fig. 18), où circule un courant de vapeur d'eau.

La figure 19 représente l'appareil complet.

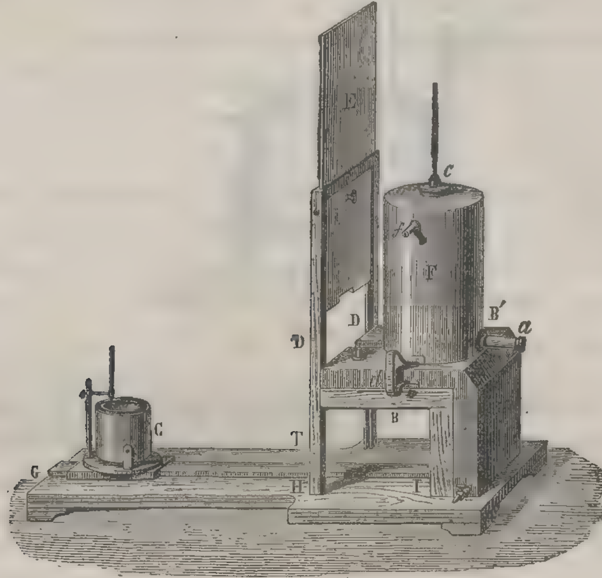


Figure 19.

La figure 20 représente la disposition adoptée par Regnault pour les liquides.

La quantité de chaleur perdue par le corps servant à échauffer, non seulement l'eau du calorimètre, mais aussi la matière du vase, de l'agitateur, du thermomètre, on a, en désignant par m', m''.... les poids, et c', c''.... les chaleurs spécifiques de ces parties :

$$px\ (t - \theta) = (m + m'c' + m''c'' + \ldots)\ (\theta - t)$$

ou bien :

$$x = \frac{M\ (\theta - t)}{p\ (t - \theta)}$$

en posant :

$$M = m + m'c' + m''c'' + \ldots$$

M est ce que l'on nomme la valeur en eau du calorimètre et de tout ce qu'il contient.

Kopp se sert comme étuve, d'un bain de mercure placé lui-même dans un bain d'huile chauffé à l'aide d'une petite lampe à alcool. Le corps solide, en petits fragments de la grosseur d'un pois, est contenu dans mince tube de verre que ferme un bouchon portant une

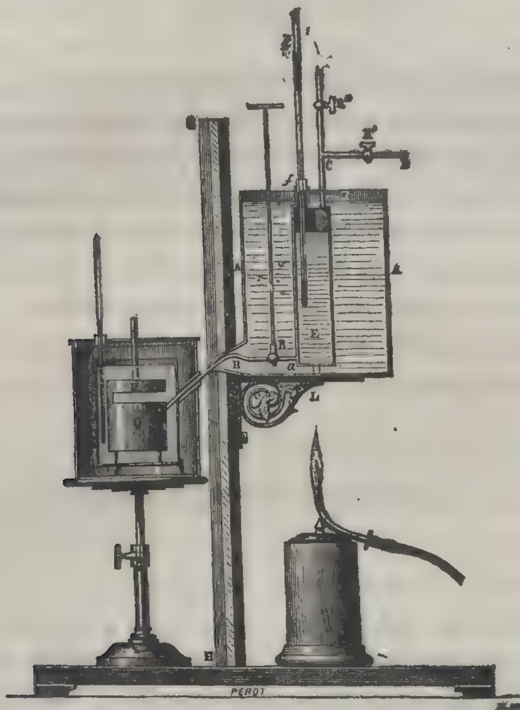


Figure 20.

tige terminée en crochet. Le tube renferme, outre le corps solide, un liquide incapable de le dissoudre, mais qui le dépasse sans toutefoi· arriver jusqu'au bouchon. Le tube peut être accroché à un des bassin d'une ba-

(1) Ann. d. Chim. u. Pharm., III. Suppl. Bd.

lance et trois pesées successives donnent le poids du corps et le poids du liquide.

Pfaundler (1) a perfectionné cet appareil, et Bettendorff et Wüllner (2) se sont servis d'un procédé analogue.

Soient μ et μ', γ et γ' les poids et les chaleurs spécifiques du liquide et du verre.

$$x = \frac{M(\theta - \tau) - (\mu\gamma + \mu'\gamma')(t - \theta)}{p\,(t - \theta)}.$$

M. Berthelot suit, pour déterminer la chaleur spécifique des liquides, une marche analogue. Le liquide est contenu dans une bouteille de platine mince de 50 à 100 cc., munie d'un bouchon et d'un thermomètre, donnant les cinquièmes de degré entre 0 et 100.

L'échauffement se fait en entourant la bouteille d'un cylindre de verre ou de métal d'un diamètre un peu supérieur au sien, et plaçant le tout dans une étuve ou même au-dessus d'un bec de gaz.

Correction du refroidissement.

Pendant que l'immersion du corps chaud élève la température du calorimètre, elle tend à s'abaisser par toutes les causes extérieures de refroidissement. La température finale exige donc une correction. Celle-ci n'est insignifiante que si le corps chaud, introduit dans le calorimètre, se met rapidement en équilibre de température par suite de sa bonne conductibilité et de sa surface relativement grande. C'est ce qui arrive pour les métaux réduits en fragments très ténus. Une demi-

(1) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiess. in Wien, 1867.

(2) Pogg. Ann., Bd CXXXIII.

minute suffit pour que la température atteigne son maximum qu'elle garde un instant avant de redescendre.

Le plus souvent cependant le thermomètre monte pendant un certain nombre de minutes, et pour diminuer pendant ce temps la déperdition, on amoindrit l'élévation de la température en donnant au calorimètre une valeur en eau suffisamment grande.

La méthode de correction la plus ancienne et la plus simple est celle de Rumford. Elle consiste à commencer l'expérience avec un calorimètre amené à posséder une température qui soit inférieure à la température ambiante d'une quantité égale à celle dont il doit s'élever au-dessus, à la fin de l'expérience ; de façon que la perte subie dans la période finale soit égale, ou réputée égale au gain éprouvé dans la période initiale. Mais ce système de compensation est illusoire, parce que les périodes de réchauffement et de refroidissement ne présentent pas la même durée. On serait plus près de la vérité en prenant la différence au-dessous de la température ambiante égale à $\frac{2}{3}(\theta-\tau)$. D'ailleurs, les deux périodes fussent-elles égales, la compensation n'aurait pas lieu. « En effet, d'une part, l'influence de l'évaporation ne change pas de signe, lorsqu'on passe de la première moitié de l'expérience à la seconde; et, d'autre part, les excès de température des couches d'air contiguës et des surfaces des enceintes rayonnantes sur la surface extérieure du calorimètre sont variables et mal connues pendant la durée des expériences ; alors même que l'on aurait déterminé exactement la température ambiante et celle de l'enceinte au début et à la fin des essais. » (Berthelot.)

Methode de correction fondée sur la loi de Newton.— La figure 21 en est une représentation graphique. Les

abcisses indiquent le temps en minutes et les ordonnées les accroissements de température du calorimètre. La courbe o z′ est une courbe idéale : elle s'appliquerait au calorimètre absolument garanti contre toute perte ou tout gain de chaleur ; la courbe o z est la courbe réelle. Au bout de la dixième minute, le calorimètre, isolé, aurait atteint sa température maximum et celle-ci, à partir de cet instant, resterait constante. L'ordonnée θ'_{10} sépare donc deux périodes, la première dite *principale* la deuxième dite *consécutive*.

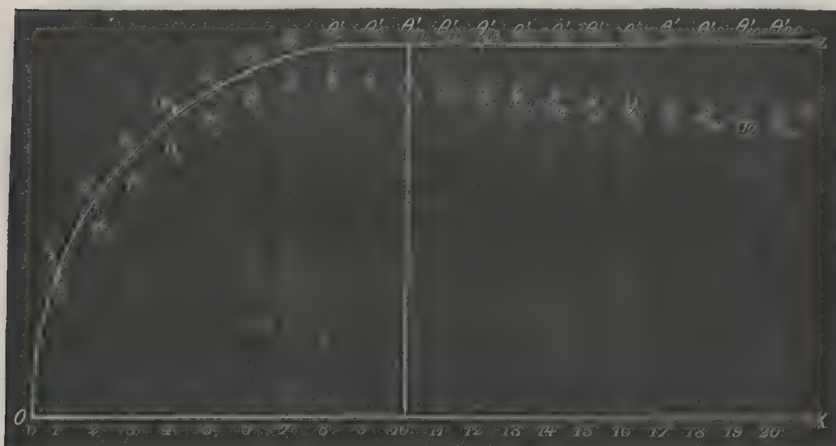


Figure 21.

La courbe réelle *oz* suppose une perte d'environ 2 p. 0/0 de l'excès de température du calorimètre sur l'enceinte. Ces pertes s'ajoutant successivement, la différence entre les ordonnées idéales et les ordonnées réelles croissent continuellement. On voit que le maximum de température θ_8, est atteint avant que le corps n'ait abandonné son excès de chaleur, et que la température finale qu'on aurait observée, s'il n'y avait aucune perte, ne se laisse pas déduire du maximum observé. Pour arriver au but, il suffit d'observer l'une quelconque des

températures de la période consécutive et d'y ajouter la somme de toutes les pertes antérieures, c'est-à-dire la différence entre l'ordonnée observée et l'ordonnée idéale correspondante.

L'instant précis où le corps a perdu tout excès de chaleur, c'est-à-dire la fin de la période principale se reconnaît à ce que à partir de là, la différence entre deux températures consécutives θ_{10}, θ_{11}... est très approximativement constante.

La courbe *oz* n'est réellement pas une droite à partir de θ_{10}, mois bien une branche d'hyperbole qui se rapproche peu à peu de l'axe des abscisses. Les ordonnées décroissent en proportion géométrique, et c'est leur quotient et non leur différence qui est constant. Mais, dans les limites des expériences, on est autorisé à se servir, pour le calcul, de la première ordonnée à partir de laquelle les différences sont sensiblement les mêmes.

Soient donc,

$$\frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \frac{\theta_2 + \theta_3}{2} \cdots$$

les températures moyennes pendant chaque minute; les variations de température qui, pendant ces temps, ont été occasionnées par le rayonnement étaient

$$A\left(\frac{\theta_0 + \theta_1}{2} - t'\right), A\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} - t'\right) \cdots$$

La somme algébrique *S* de ces variations sera la correction totale.

La chaleur spécifique est alors donnée par la formule

$$x = \frac{m\,(\theta_n + S - \theta_0)}{p\,[t - (\theta_n + S)]}.$$

Méthode de correction de Regnault et Pfaundler. — La méthode précédente de correction « ne répond pas

exactement au phénomène, celui-ci ne dépendant pas seulement de l'excès de température du calorimètre sur le milieu ambiant, mais à la fois de l'évaporisation et de l'excès relatif aux enceintes, dont la température réelle diffère souvent de celle du milieu ambiant; elle est en outre difficile à connaître avec la dernière précision. » (Berthelot).

Ayant reconnu ces causes d'erreur Regnault imagina le système de correction suivant, publié en détail par un de ses élèves, M. Pfaundler (1).

Si l'on porte en abscisses les excès de température du calorimètre, en ordonnées les pertes par minute, la courbe obtenue, au lieu d'être une droite passant par l'origine, est une courbe zz' qui en diffère peu (fig. 22).

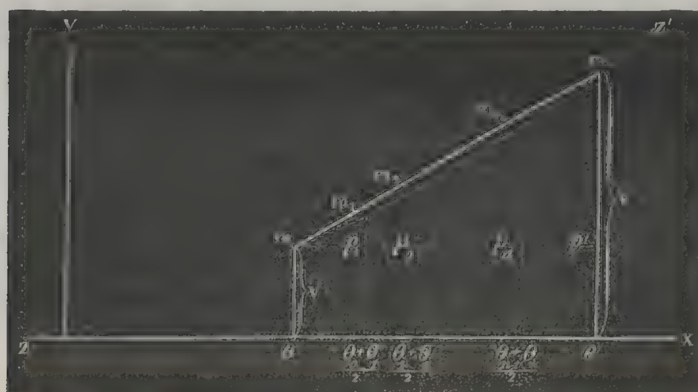


Figure 22.

La meilleure méthode de correction serait donc de construire cette courbe en étudiant expérimentalement le refroidissement du calorimètre et d'en déduire les pertes par minute, au lieu de les calculer d'après l'hypothèse de la proportionnalité.

En pratique, il suffit de déterminer les pertes v et v'

(1) Pogg. Ann., Bd CXXVIII.

qui correspondent à deux excès de température pris l'un au début, l'autre à la fin de l'expérience, et d'admettre que, dans l'intervalle, la portion *mm'* de la courbe est une droite. En outre, comme dans la plupart des cas la valeur en eau du corps n'est qu'une petite fraction de celle du calorimètre, au lieu de déterminer v' et v après le mélange, on peut déduire v d'observations antérieures et v' d'observations postérieures à la période principale. Si d'ailleurs la température ambiante est constante on ne varie que continûment, on peut substituer aux excès de température les températures moyennes θ et θ' du calorimètre.

On divise donc l'expérience en trois périodes. Pendant la première, *période antérieure,* le calorimètre ne subit que l'influence du milieu ambiant; elle comprend environ dix intervalles de 1, 1/2 ou 1/3 de minute; la température, choisie inférieure d'un degré environ à celle de l'air, s'élève lentement.

La deuxième période, dite *principale*, commence avec l'introduction du corps et finit avec la température maximum.

La troisième période, dite *consécutive*, comprend environ dix intervalles. Soient θ et v, θ' et v' les températures et les pertes moyennes pendant les périodes antérieure et consécutive. Représentons par les coordonnées $o\theta$ et θm, $o\theta'$ et $\theta' m'$ de la fig. 22. Portons en abscisses les températures moyennes $\frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$ ..... des intervalles de la période principale; les ordonnées correspondantes donnent les pertes pendant ces mêmes intervalles; leur somme est la correction cherchée.

On peut remplacer ce procédé graphique par le calcul. La figure 22 donne en effet, pour une ordonnée quelconque, celle du n^e intervalle, par exemple :

$$m_n P_n = P_n p_n + p_n m_n = v + p_n m_n.$$

or

$$\frac{p_n m_n}{p_n m} = \frac{p' m'}{p' m}$$

ou, après substitution,

$$\frac{p_n m_n}{\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta} = \frac{v' - v}{\theta' - \theta}$$

d'où, pour la perte $v_n = P_n m_n$ du n^e intervalle de la période principale

$$v_n = v + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left(\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta\right)$$

Faisant la somme $v_1 + v_2 + \ldots\ldots + v_n$ des n intervalles de la période principale, on obtient la perte totale Σv :

$$\Sigma v = nv + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left(\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta\right)$$
$$= nv + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left(\frac{\theta_0 - \theta_n}{2} + \Sigma_1^{n-1}\,\theta - n\theta)\right).$$

Dans ce système on ne fait pas intervenir la température du milieu ambiant.

La correction est positive ou négative suivant qu'il y a perte ou gain de chaleur.

Méthode de correction de Berthelot (1). — Elle comprend trois périodes comme la précédente. Généralement la température finale du calorimètre surpasse sa température initiale. « Supposons, pour fixer les idées, que cet excès soit égal à 3°. J'enlève le liquide du calorimètre, je le remplace aussitôt par un volume égal d'eau pure, prise à la même température ; je suis la marche du thermomètre pendant dix minutes, puis j'enlève une portion de l'eau du calorimètre et je la remplace par un

(1) Essai de Mécan. Chim., p. 209.

volume égal d'eau prise à une température un peu moins élevée, et telle que l'excès de température de la masse totale contenue dans le calorimètre, sur la température initiale, ne soit plus que de 2°. Je note alors de nouveau la marche du thermomètre de minute en minute, pendant dix minutes ; puis j'enlève une nouvelle portion de l'eau du calorimètre, que je remplace par de l'eau plus froide, de façon à n'avoir plus qu'un excès de 1°,5 sur la température initiale. Je note encore la marche du thermomètre pendant dix minutes. Cela fait, je ramène par le même artifice l'excès de température du calorimètre à 1°; et je répète les observations.

En procédant ainsi, on obtient dans l'espace de trente à quarante minutes toutes les données nécessaires pour tracer une courbe qui donne les pertes réelles de chaleur faites pendant le cours de l'expérience, à chacune des minutes de celle-ci. En faisant la somme de toutes ces pertes, on détermine la correction du refroidissement par une méthode de calcul indépendante des hypothèses ordinaires et, à mon avis, plus rigoureuse qu'aucune autre (Berthelot). »

Calorimètre de M. Berthelot (fig. 23). — Il a été imaginé surtout en vue de recherches de thermochimie.

Le calorimètre proprement dit est un vase de platine, de laiton ou de verre, à parois très minces, pourvu de divers accessoires. Le vase de platine pèse 63 grammes sans les accessoires, 97 avec les accessoires ; réduit en eau, il vaut 2 à 3 grammes. Il est pourvu d'un couvercle en platine agrafé à baïonnette sur les bords du vase et percé de diverses ouvertures pour le passage du thermomètre, de l'agitateur, etc. L'agitateur est formé de quatre lames hélicoïdales, très minces, inclinées à 45° sur la verticale, et normales à la surface interne du cylindre calorimètre ; elles sont assemblées sur un ca-

dre formé de deux anneaux reliés par quatre fortes tiges dont deux, réunies par une demi-bague en bois se prolongent de 25 centimètres au-dessus du vase. L'anneau inférieur est muni de quatre petits pieds sur lesquels repose l'agitateur au fond du calorimètre. Celui-ci se trouve enfermé dans une enceinte argentée, et le tout est contenu dans une double enveloppe en fer blanc remplie d'eau et revêtue de feutre.

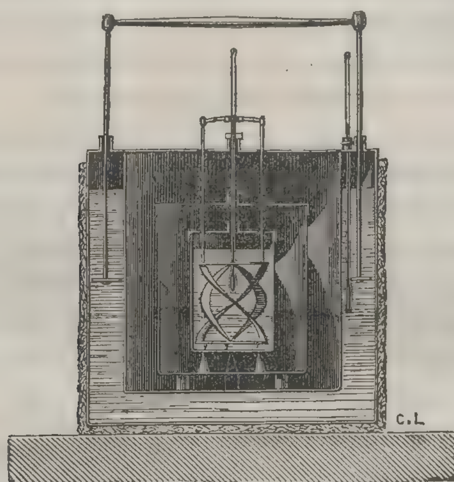


Figure 23 (1).

Le calorimètre est posé sur trois pointes de liège fixées sur un petit triangle de bois ; le vase cylindrique de laiton argenté porte lui-même de minces rondelles de liège. Un disque de carton recouvert d'étain et percé de trous convenables sert de couvercle à la caisse extérieure.

L'eau doit être disposée dans l'enceinte à double paroi plusieurs jours à l'avance, pour permettre au système de se mettre en équilibre avec le milieu ambiant.

(1) Figure empruntée au Traité de chimie générale de Schützenberger.

Les précautions prises pour préserver le calorimètre du refroidissement sont assez efficaces pour qu'il n'y ait pas lieu de s'en préoccuper dans toute expérience dont la durée ne dépasse pas deux minutes.

Au lieu de peser les liquides, M. Berthelot les jauge dans des vases gradués.

Calorimètre à mercure de Favre et Silbermann. — Il consiste en une sphère B formant la boule d'un gros thermomètre à mercure dont la tige est tt', et contenant des moufles (fig. 24). Un piston plongeur permet de faire affleurer au point voulu le mercure dans la tige. Une enveloppe de bois, remplie de duvet, protège le

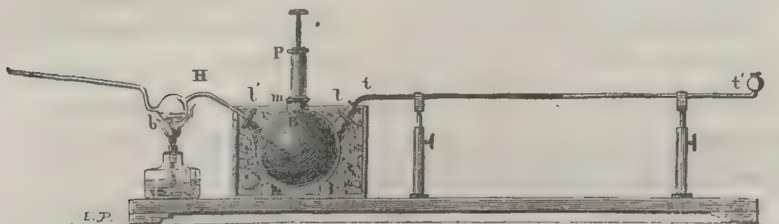


Figure 24.

réservoir contre les variations irrégulières de température. La chaleur apportée au centre du réservoir produit une dilatation proportionnelle du mercure. L'instrument est gradué en calories. Pour cela, on introduit un poids connu m d'eau à $t°$; elle se refroidit jusqu'à t' et fait progresser le mercure de n divisions que l'on observe, et dont chacune vaut alors

$$\frac{m\,(t - t')}{n} = k^{cal.}$$

Si alors un corps de poids p à $t°$, introduit dans le moufle de l'appareil, déplace le mercure de ν divisions en se

refroidissant jusqu'à θ, on a, pour exprimer la chaleur spécifique de ce corps.

$$x = \frac{\nu k}{p\,(t - \theta)},$$

Jamin a donné à l'appareil une forme un peu différente.

Méthodes par comparaison. — On peut étudier la chaleur spécifique d'un liquide, en fournissant ou en enlevant à une masse connue de ce liquide une certaine quantité de chaleur et mesurant la variation de température qui en résulte. L'idée de cette méthode est due à Black (1). M. Thomsen (2) opère en brûlant au sein d'un calorimètre des poids égaux d'hydrogène ; il emploie la méthode de compensation de Rumford. L'hydrogène, brûlant avec une température constante, échauffe le calorimètre proportionnellement au temps, et toute correction de refroidissement disparaît.

M. Marignac (3), M. Hirn (4) introduisent la chaleur dans leurs calorimètres en prenant comme source un gros thermomètre, qui indique avec beaucoup de précision sa propre température au moment de l'immersion. On varie la quantité de liquide jusqu'à ce que l'échauffement produit par une quantité fixe de chaleur cédée par le thermomètre devienne égal à celui d'un poids d'eau connu, placé dans le même calorimètre. Lè poids d'eau et de liquide sont alors en raison inverse de leurs chaleurs spécifiques, et l'on supprime ainsi la correction du refroidissement.

(1) Fischer. Hist. de la Phys., t. VII.
(2) Pogg. Ann., t. CXLII, p. 337, et Journ. de Phys., t. I, p. 35.
(3) Arch. des Sc. phys. et nat. de Genève, 1870.
(4) Compt. rend. de l'Acad. des Sc., t. LXX, p. 592.

Joule (1) d'abord, puis Pfaundler (2), Jamin (3), etc., introduisent simultanément dans deux calorimètres identiques des quantités égales de chaleur en y plongeant deux spirales conductrices égales, traversées en même temps par un même courant électrique.

Méthode du refroidissement. — Cette méthode, employée d'abord par Dulong et Petit (4), puis par Regnault (5), repose sur ce que deux corps de même surface et de même pouvoir émissif, placés à la même température t dans une enceinte à zéro mettent pour se refroidir d'un même nombre de degrés, des temps y et y' proportionnels aux produits px et $p'c'$ de leurs poids par leurs chaleurs spécifiques : on a donc, en appelant k la valeur en eau des accessoires de l'appareil qui partagent l'état thermique de la substance.

$$\frac{pc + k}{p'c' + k} = \frac{y}{y'}.$$

La quantité k peut se déterminer par le calcul ou par une expérience de refroidissement sur deux substances à chaleurs spécifiques connues.

Le temps y doit correspondre à un abaissement de température d'au moins 25°, pour que les erreurs ne soient pas de l'ordre des grandeurs relevées.

Regnault a reconnu que cette méthode est susceptible de donner des résultats assez satisfaisants avec les liquides, mais non avec les solides.

(1) Mem. of. Litt. a. Phil. Soc. of. Manch., t. VII, p. 559.
(2) Loc. cit., t. LIX, 1869.
(3) Compt. rend., t. LXX, p. 657.
(4) Ann. Chim.-Phys., 2e série, t. X, p. 395.
(5) Ann. Chim.-Phys., 3e série, t. IX. p. 327.

Thermo-calorimètre de Regnault (1). — Cet appareil, fondé sur le même principe, est disposé de manière à permettre des déterminations calorimétriques très variées, sur de minimes quantités de matières. C'est un thermomètre à alcool dont le réservoir creux fermé par un bouchon à l'émeri, peut recevoir le corps, et dont la tige recourbée et terminée par un réservoir plus petit porte des divisions équidistantes.

Pour se servir de l'appareil, on le chauffe jusqu'à ce que l'alcool arrive dans le réservoir supérieur, on l'expose dans une enceinte à 0°, en ne laissant en dehors que la tige, et l'on observe les temps y, y', y'' que l'alcool met à descendre de n à n' : 1° quand le réservoir est vide ; 2° quand il contient un poids m d'eau ; 3° quand il contient un poids p de liquide de chaleur spécifique x. Soit alors k, la valeur en eau du thermo-calorimètre.

$$\frac{y}{k} = \frac{y'}{m+k} = \frac{y''}{px+k}$$

d'où :

$$x = \frac{m}{p} \; \frac{y''-y}{y'-y}.$$

Toute mesure nouvelle n'exige plus que la détermination de valeur actuelle de y''.

La méthode est applicable aux solides ; on en prend des fragments qu'on introduit dans l'appareil avec une quantité connue d'eau.

(1) Compt. rend , t. LXX, p. 665.

2° *Gaz.*

Chaleur spécifique à pression constante. — De nombreux physiciens se sont occupés de la question, entre autres, De la Roche et Bérard (1), Haycraft (2), De la Rive et Marcet (3), Apjohn (4), Suermann (5) et enfin Regnault.

Les plus grandes difficultés que l'on rencontre dans les recherches sur les chaleurs spécifiques des gaz résultent de leur faible masse, et, par suite, de l'importance relative des corrections à apporter aux données de l'expérience. De la Roche et Bérard, dont le travail a été couronné par l'Académie des sciences de Paris, sont parvenus à surmonter en grande partie ces difficultés, à force de soins, et en employant une disposition d'appareil très ingénieuse. Le gaz traversait, avec une vitesse constante, un serpentin entouré d'eau à laquelle il cédait une partie de sa chaleur. Il entrait à une température connue et le développement du serpentin était assez grand pour qu'il sortît toujours avec la température de l'eau.

Le procédé de De la Roche et Bérard présente le grand défaut de ne pouvoir opérer sur du gaz sec. Car les vessies qui le contiennent sont plongées dans de l'air humide et transmetteut de la vapeur d'eau à l'intérieur.

Le procédé de Regnault ne diffère pas en principe de celui de De la Roche et Bérard. Le gaz, parfaitement

(1) Mém. de l'Acad. des Sc., 1812.
(2) Gilb. Ann., LXXVI, 1824.
(3) Pogg. Ann., X u. XVI, 1824.
(4) Phil. Mag., LXXXII, LXXXIII.
(5) Pogg. Ann., XLI, 1837.
(6) Mém. de l'Acad. des Sc., XXVI, 1862.

sec, est enfermé sous une pression de 2 à 3 atmosphères dans un réservoir de volume V, maintenu à une température constante t dans un bain d'eau : pour calculer le le poids p du gaz dépensé pendant l'expérience, il suffit de connaître les pressions initiale et finale H et h, car on a en effet :

$$P = V. 1{,}293 \frac{H - h}{760} \frac{1}{1 + \alpha t}$$

Regnault faisait usage d'une formule empirique fondée sur des expériences préalables.

L'écoulement doit être réglé à raison de 5 litres à la minute, ce qui correpond à un excès de pression d'au plus $0^m{,}120$ d'eau dans l'appareil. A mesure que la pression baisse dans l'appareil, on élargit la section de passage du gaz en relevant à la main une vis qui l'obstrue en partie. La pression marquée par le manomètre doit être invariable. Le gaz s'échappe préalablement à t^o en traversant un serpentin contenu dans un bain d'huile, puis entre dans le calorimètre. Celui-ci est formé d'une série de boîtes en laiton, divisées à l'intérieur par des cloisons en spirale, qui font circuler le gaz à travers la masse d'eau réfrigérante.

Les corrections s'effectuent d'après la méthode Regnault-Pfaundler. La relation qui donne la chaleur spécifique x du gaz est la suivante :

$$px \left(t - \frac{\tau' + \tau}{2}\right) m (\tau' - \tau)$$

Chaleur spécifique à volume constant. — Elle n'est pas directement mesurable ; mais un procédé thermométrique dû à Clément Desormes donne le rapport $\frac{C}{c}$ de la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur spécifique à volume constant et de ce rapport on déduit la valeur de cette dernière.

§ II. — Mesure des quantités de chaleur mises en jeu dans les changements d'état.

1° *Chaleur de fusion.*

On la détermine généralement par la méthode des mélanges. On porte un poids p du corps à une température t, un peu supérieure à son point de fusion θ, et on le refroidit, dans le calorimètre, jusqu'à une température τ' inférieure à θ. Soient m la valeur en eau du calorimètre avec tous ses accessoires, τ sa température initiale, c et c' les chaleurs spécifiques de la substance à l'état solide et à l'état liquide, γ la chaleur de fusion cherchée :

$p\,c'\,(t\text{-}\theta)$ est la chaleur abandonnée par le corps liquéfié en se refroidissant de t à θ ;

$p\,\gamma$ est la chaleur dégagée pendant la solidification.

$p\,e\,(\theta\text{-}\tau')$ est la chaleur que le corps solidifié dégage en se refroidissant de θ à τ;

$(m\ \tau'\text{-}\tau)$ est la chaleur que gagne le calorimètre en s'échauffant de τ à τ'.

On a :

$$pc'(t-\theta)+p\gamma+pc(\theta-\tau)=m(\tau'-\tau)$$

d'où :

$$\gamma=\frac{m}{p}(\tau'-\tau)-c'(t-\theta)-c(\theta-\tau').$$

Si c et c' sont inconnus, on les déduit de deux observations faites avec des températures initiales différentes, l'une t', un peu supérieure, l'autre t_1 légèrement inférieure à θ. Soient τ'_1 et τ_1, τ'_2 et τ_2 les températures finales et initiales du calorimètre. On a :

$$pc'(t'-\theta)+p\gamma+pc(\theta-\tau'_1)=m(\tau'_1-\tau_1)$$

et :

$$pc\,(t_1 - \tau_2') = m\,(\tau'_2 - \tau_2).$$

On peut, suivant les circonstances, se servir du calorimètre de Bunsen ou de celui de Favre et Silbermann.

Quelquefois on opère en prenant le corps d'abord à l'état liquide, puis à l'état solide, mais dans les deux cas à la température de fusion θ, et en le laissant refroidir jusqu'à τ'. La différence des deux quantités de chaleur gagnées par le calorimètre, divisé par p, donne γ. Ce procédé est moins exact.

Si la température de fusion du corps est plus basse que la température ambiante, on suit une marche inverse ; à partir du corps solidifié à basse température.

Si la substance peut rester surfondue jusqu'à la température du calorimètre, on l'enferme dans une ampoule de verre munie d'un tube, on la fond, on ferme le vase et on refroidit lentement. On introduit alors l'ampoule dans le calorimètre, et l'on attend, en agitant, que tout ait pris la même température. On ouvre alors le tube et on projette une parcelle de la substance cristallisée ; la solidification a lieu aussitôt; on achève, comme s'il s'agissait d'une chaleur spécifique, et l'on a, pour exprimer la chaleur de fusion à τ^0, la relation :

$$\gamma = \frac{(m - pc)\,(\tau' - \tau)}{p}$$

m désignant la valeur en eau du calorimètre, ampoule comprise.

La chaleur de fusion est fonction de la température. La théorie conduit à la formule :

$$\gamma = (\theta + t)\,(c' - c)$$

Person (1) a établi expérimentalement que, pour des substances non métalliques très diverses,

$$t = -160^{\circ}.$$

La règle de Person ne s'applique pas aux métaux, dont les chaleurs spécifiques sous les deux états sont très peu différentes. Elle ne s'applique pas non plus à certains sels, comme l'ont demontré les expériences de Trentinaglia (2) sur l'hyposulfite de soude.

La chaleur de fusion de la glace est surtout importante à connaître. Divers physiciens l'ont déterminée. Abstraction faite des nombres trouvés par Wilke d'abord, puis par Lavoisier et Laplace, les résultats sont très concordants : les faibles divergences qu'ils présentent s'expliquent en partie par la définition adoptée pour la calorie.

Ce qui précède s'applique au cas, pour ainsi dire idéal, où le corps conserve, à l'état solide et à l'état liquide, des chaleurs spécifiques constantes, et où la température reste invariable pendant toute la durée de la fusion.

La question se complique lorsque le phénomène de la fusion ne s'opère pas ainsi. Pour les corps, par exemple, qui, comme la cire, le potassium, le verre, commencent par se ramollir avant de devenir liquides, la chaleur de fusion n'est plus qu'une donnée purement fictive. D'ailleurs, « les corps solides, ramenés à une même température si basse qu'elle soit, ne redeviennent pas toujours et tout de suite identiques à ce qu'ils étaient avant d'avoir été chauffés. Quelques-uns conservent un état spécial qui se modifie très lentement, avec un dégagement de chaleur, susceptible de durer plusieurs jours, plusieurs mois et même davantage, avant

(1) Ann. Chim.-Phys., 3e série, t. XXI, XXII, XXVII.

(2) Sitzungber. d. Wien. Akad., Bd, LXII.

que le corps ait repris un état stable, identique à celui qui a précédé la fusion. Dans ces conditions, la mesure de la chaleur de fusion devient fort difficile, car il n'est pas possible de l'obtenir en se bornant à mesurer la chaleur abandonnée par le corps pendant qu'il se solidifie à une température stationnaire, seule condition exigée par la définition des physiciens (Berthelot). »

Résumant ses observations sur l'hydrate de chloral, M. Berthelot (1) dit « que *la chaleur de fusion des corps est la seule quantité rigoureusement définie* et mesurable par expérience ; du moins lorsqu'il s'agit d'un corps cristallisé et conservé depuis un temps sufisamment long. Au contraire, *la chaleur de solidification*, telle qu'elle peut être mesurée, c'est-à-dire dans un intervalle de temps peu considérable, varie fréquemment avec les conditions de l'expérience, le corps ne revenant pas tout d'abord à un état identique ».

2° *Chaleur de vaporisation.*

De nombreux expérimentateurs ont cherché à mesurer la chaleur de vaporisation, principalement celle de l'eau. Citons Black (2), Brix (3), Despretz (4), Regnault (5), Favre et Silbermann, Berthelot (6).

Black évaluait la quantité de chaleur par le temps de chauffe nécessaire pour produire, au moyen d'une flamme déterminée, le phénomène calorifique étudié.

(1) Essai de Méc. chim., t. I, p. 287.
(2) Robison's mechanical Philosophy, t. II.
(3) Pogg. Ann., Bd LV.
(4) Ann. Chim.-Phys., 2e série, t. XXIV, p. 323.
(5) Mém. de l'Acad. des Sc., XXI, 1847.
(6) Compt. rend., t. LXXXV, p. 647. — Journ. de Phys, t VI, p. 337. — Essai de Méc. chim., t. I, p. 288.

Apres lui, on a opéré en distillant le liquide et condensant la vapeur dans un serpentin plongé dans un calorimètre (ou dans une moufle de l'appareil de Favre et Silbermann).

Soient, p, c, t, λ, le poids, la chaleur spécifique, la température d'ébullition et la chaleur de vaporisation du liquide, m la valeur en eau du calorimètre, τ sa température initiale et τ' sa température finale, qui doit toujours être très voisine de τ. La vapeur abandonne d'abord en se liquéfiant une quantité de chaleur $p\lambda$, et le liquide qui en résulte abandonne, en se refroidissant à la température du calorimètre, une quantité exprimée très approximativement par

$$pc\left(t - \frac{\tau + \tau'}{2}\right)$$

On a donc :

$$p\lambda + pc\left(t - \frac{\tau + \tau'}{2}\right) = m\left(\tau' - \tau\right)$$

d'où l'on tire λ.

Le procédé n'est pas susceptible d'une grande exactitude, car, d'une part, la chaleur passe directement, par conductibilité, de la cornue au calorimètre ; d'autre part, une portion de la vapeur se condense à travers le col de la cornue et le tube qui conduit au serpentin, et arrive liquéfiée au calorimètre auquel elle ne cède plus que la chaleur correspondant au refroidissement du liquide.

Regnault a repris la question par une méthode et des appareils perfectionnés, au moyen desquels il a pu éviter les causes d'erreur remarquées dans les expériences antérieures.

Mais les appareils de Regnault sont compliqués et dispendieux. M. Berthelot a imaginé nn appareil beaucoup plus simple qui lui permet de transmettre la vapeur sè-

che, c'est-à-dire ne contenant point de goutelettes liquides, depuis le générateur jusqu'au calorimètre, tout en opérant sur des quantités de matière limitées, en écartant les causes d'erreurs dues aux communications métalliques, et en réduisant à une très petite valeur la correction du réchauffement. L'appareil de M. Berthelot est tout en verre ; la vapeur, maintenue sèche, est précipitée *per descensum*, dans le calorimètre, bien protégé contre les actions extérieures.

Le liquide est contenu dans une fiole qu'il remplit à moitié. Le col de cette fiole est fermé à la lampe, la base est percée en son centre d'un trou rond dans lequel on a soudé un tube de verre mince, ouvert aux deux bouts, qui arrive en haut à 8 à 10^{mm} du sommet de la fiole et se prolonge en bas de 40 à 50^{mm} au-dessous du du fond. Le condenseur est un serpentin qui s'ouvre en bas dans un réservoir qu'un long tube vertical fait communiquer à l'extérieur.

Le condenseur est plongé dans le calorimètre ; et le tube qui prolonge la fiole ajusté au serpentin. La fiole est chauffée par une lampe à gaz circulaire, recouverte d'une toile métallique. Une feuille de carton et une lame de bois métallisée protégent le calorimètre contre le rayonnement de la flamme.

On n'opère que sur 20 grammes ou 30 grammes de liquide et l'opération ne dure pas plus de quatre minutes ; il se produit généralement une élévation de température de 3° à 4° dans l'eau du calorimètre, dont le poids est de 800 grammes environ.

L'expérience comprend trois périodes :

1° Après avoir disposé convenablement le calorimètre, les écrans, la lampe, la fiole et le serpentin, on allume la lampe et l'on observe aussitôt, avant que l'ébullition soit commencée, la marche du thermomètre pendant trois minutes ;

2° On note toutes les vingt secondes les températures du calorimètre ;

3° On éteint le feu, on enlève la fiole, on la bouche et on la laisse refroidir ; mais pendant ce temps on suit au thermomètre le refroidissement de l'eau du calorimètre, jusqu'à ce que l'abaissement de température soit devenu régulier.

La perte de poids éprouvée par la fiole fait connaître le poids de l'eau condensée.

L'observation de la première période donne le réchauffement dû à la flamme du gaz ; le refroidissement est évalué par les variations de la période consécutive. On en déduit facilement les pertes ou gains de l'expérience, qui, d'ailleurs, peuvent se compenser.

L'appareil de Regnault pouvait être soumis à des pressions variables, de façon que l'ébullition dans la cornue se faisait à des températures plus ou moins hautes qu'on pouvait faire varier à volonté.

Ces expériences ont conduit aux résultats suivants : quand on échauffe de l'eau de 0° à $t°$ et qu'on la volatilise en totalité à $t°$, elle exige une quanté totale de chaleur q donnée par la formule

$$q = 606{,}5 + 0{,}305\,t.$$

Si l'on en déduit la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer l'eau à $t°$, on obtient :

$$\lambda = 606{,}5 - 0{,}695\,t.$$

Tenant compte de la variation de la chaleur spécifique de l'eau avec la température, Clausius donne la formule

$$\lambda = 607 - 0{,}708\,t.$$

La chaleur de vaporisation des liquides étudiés par

Regnault, à l'exception de l'alcool, peut être exprimée par la formule

$$\lambda = a + bt + ct^2$$

La plupart des expériences ont été réalisées en surchauffant la vapeur avant de l'amener dans les appareils de condensation. On détermine ainsi à la fois la chaleur de vaporisation, et la chaleur spécifique moyenne de la vapeur sous pression constante.

§ III. — Mesure des quantités de chaleur mises en jeu dans les phénomènes chimiques.

Nous ne croyons pas devoir entrer dans l'exposition des principes de la thermochimie. Nous nous bornerons à décrire les méthodes calorimétriques.

On mesure directement la chaleur mise en jeu dans un phénomène chimique, quand il est possible de le produire dans l'enceinte d'un calorimètre ; mais le plus souvent on est obligé de déduire les chaleurs de combinaison d'une série de déterminations calorimétriques séparées se rapportant à des réactions différentes.

La recherche des chaleurs de combinaison est d'ailleurs bien antérieure aux théories modernes sur l'équivalence de la chaleur et de l'énergie.

Les premières recherches sur la chaleur dégagée dans la combustion ont été faites vers 1780 par Lavoisier et Laplace (1), en brûlant dans leur calorimètre un poids connu de la substance, au moyen d'un courant d'air porté à 0° par son passage à travers un tuyau entouré de glace. Les produits gazeux de la combustion étaient aussi ramenés à 0° par leur passage à travers de la glace

(1) Lavoisier, Œuvres, t. II, p. 318.

fondante, et l'eau de fusion était ajoutée à celle qui s'échappait du calorimètre.

Rumford (1) reprit ces mesures au moyen d'un calorimètre composé d'une caisse en cuivre contenant un poids connu d'eau, dans laquelle circulait un serpentin horizontal très aplati, qui s'ouvrait à l'air par ses deux extrémités. Il plaçait sous l'inférieure, évasée en entonnoir, le foyer qu'il voulait étudier, et les produits de la combustion entraînant avec eux la chaleur produite circulaient dans l'intérieur et sortaient après avoir pris la température de l'air. Rumford employait la méthode de compensation et calculait, par la formule ordinaire, la chaleur cédée au calorimètre par un poids connu de combustible.

Despretz (2), à l'occasion d'un grand travail sur la chaleur animale, couronné en 1823, par l'Académie des sciences de Paris, a mesuré avec beaucoup de soin la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène. Il s'est servi d'un calorimètre analogue à celui de Rumford, mais notablement perfectionné. La principale modification consistait en ce que le combustible brûlait, sous l'influence d'un courant d'oxygène, dans une caisse entièrement plongée dans l'eau du calorimètre, de manière qu'aucue portion de la chaleur produite ne pouvait être perdue.

A peu près à la même époque Dulong (3) s'occupa du même sujet à l'aide d'un appareil tout semblable.

Expériences de Favre et Silbermann (4). — Elles ont constitué en quelque sorte le point de départ de la thermochimie.

(1) Nicholson's Journal, 1812.
(2) Ann. Chim.-Phys., 2e série, t. XXVI, p. 344.
(3) Cabart. Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. VIII, p. 183.
(4) Ann. de Chim.-Phys., 2e série, t. XXXV.

Le calorimètre à combustions vives de Favre et Silbermann, dont la figure 25 représente une coupe, comprend deux parties : le calorimètre proprement dit et la chambre à combustion, dont les dispositions varient selon les substances à brûler. Le calorimètre est

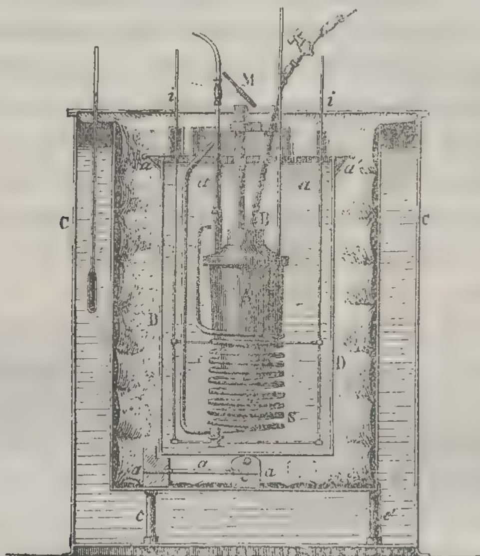


Figure 25 (1).

formé de trois grands vases cylindriques et concentriques *aa*, DD, CC. La chambre à combustion est constituée par un quatrième vase intérieur A. Le vase calorimètrique proprement dit est *aa*; il est en cuivre, argenté et poli extérieurement. Sa capacité est d'environ 2 litres ; une lame de cuivre *a'a'*, destinée à retenir quelques gouttes d'eau qui pourraient être projetées, est soudée circulairement à 12^{mm} de son bord supérieur. Un couvercle qui s'engage par un rebord à frottement doux dans l'intérieur du vase *aa* porte quatre tubulures, l'une pour le thermomètre, deux, opposées et latérales, pour les tiges d'un agitateur *i*, la dernière, centrale,

(1) Fig. empruntée au Traité de Chimie générale de Schühzeuberger.

pour les tubes qui partent de la chambre à combustion. Le vase DD est argenté intérieurement, l'espace qui le sépare du précédent est rempli par une peau de cygne munie de son duvet; trois supports boulonnés *cc'* le fixent au fond du vase CC. Les bords du vase *aa* sont à 25mm au-dessous de ceux des vases DD et CC. L'espace qui sépare ces deux derniers est rempli d'eau à la température ambiante. Tout ce système repose sur un socle en bois, appuyé lui-même sur un plateau en métal muni de vis calantes.

La chambre à combustion A est en cuivre doré ou en platine; son couvercle est vissé, et porte trois montants qui servent à le suspendre au couvercle du calorimètre *aa* et permettent de l'enfoncer à diverses profondeurs. Les dispositions accessoires de la chambre à combustion sont nécessairement différentes, suivant l'état physique des corps à brûler et la facilité de la combustion; un réflecteur M permet de suivre la marche de celle-ci, qui est entretenue par un courant d'oxygène. Le gaz arrive par deux tubes : l'un, communiquant avec le gazomètre, maintient la chambre pleine de gaz à la pression ordinaire; l'autre, terminé par un orifice étroit, fait office de soufflet. Les produits s'en vont par un serpentin ou se condensent dans un réservoir. Les liquides à brûler sont placés dans des lampes à mèche d'amiante, et les solides dans des vases de forme particulière. Les gaz sont amenés par un tube spécial. Dans tous les cas le combustible est enflammé dans l'air, puis introduit rapidement dans la chambre, qu'on ferme aussitôt par un couvercle à vis.

La mesure de la chaleur de combustion du charbon présente quelque difficultés. Car il se produit toujours un peu d'oxyde de carbone, et, en conséquence, il faut ajouter à la chaleur recueillie par le calorimètre celle qui résulterait de la combustion de cet oxyde de car-

bone. Une analyse des produits de la combustion est donc nécessaire.

Phénomènes thermiques par voie humide. — On peut les observer :

1° Entre liquides : dans la combinaison d'un acide avec une base en dissolution (*chaleur de neutralisation*) ; dans le mélange de liquides indifférents (*chaleur de diffusion*) ; dans la dilution par l'eau de dissolutions d'acides, de bases ou de sels (*chaleur de dilution*), etc. ;

2° Entre solides et liquides : dans la dissolution d'oxydes, d'acides, de sels dans l'eau (*chaleur de dissolution*) ; dans la précipitation d'un oxyde ou d'un métal par un autre oxyde ou un autre métal (*chaleur de substitution*), etc. ;

3° Entre gaz et liquides : dans l'absorption des gaz par les liquides (*chaleur d'absorption*) ; dans le dégagement de gaz par réaction entre deux liquides, etc. ;

4° Entre solides, liquides et gaz : dans le dégagement de gaz qui résulte de l'action d'un acide sur un carbonate, le dégagement d'hydrogène par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc, etc.

Les phénomènes thermiques de ce genre ont été surtout étudiés, d'abord par Favre et Silbermann (1), puis par Thomsen, à Copenhague, et enfin par Berthelot.

Favre et Silbermann se sont servis de leur calorimètre à mercure ; mais le calorimètre à eau est préférable.

Thomsen se sert, pour mélanger les liquides, de deux vases en platines à parois minces, placés l'un au-dessus de l'autre et réunis par un tube à robinet : le vase inférieur sert de calorimètre.

M. Berthelot, à qui on doit les études les plus étendues sur les quantités de chaleur dégagées ou consom-

(1) Ann. Chim.-Phys., 3e série, t. XXXVI, p. 37.

mées dans les réactions chimiques, fait usage, pour les produire, de petits flacons de platine minces, de cylindres du même métal, qui peuvent être eux-mêmes munis de tubes à dégagement. Il opère avec son calorimètre.

Sous le nom de *petit laboratoire*, M. Berthelot emploie l'appareil (fig. 26) pour faire réagir des gaz ou des liquides volatils, écouler au dehors les gaz produits, etc. Les dimensions de cet appareil permettent de le placer au centre d'un calorimètre cylindrique de 600 cc., plein d'eau. Il est formé de trois parties : un laboratoire, de 50 cc. environ ; un serpentin *ss* ; un récipient R avec son tube à dégagement gazeux. Le tout est entouré par le calorimètre *vv*, muni de l'agiteur *cc'* et du thermomètre.

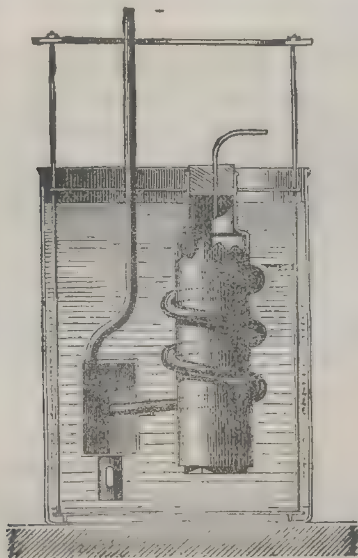


Figure 26 (1).

Le calorimètre à glace de Bunsen paraît assez bien bien disposé pour étudier les phénomènes thermiques par voie humide.

(1) Figure empruntée au Traité de chimie générale de Schutzenberger.

§ IV. — Chaleur résultant de la transformation d'autres formes de l'énergie.

Le calorimètre est applicable à la mesure de la chaleur qui résulte de la transformation de n'importe quelle forme de l'énergie.

Sans nous étendre longuement sur ce sujet, nous dirons que Joule a fait usage du calorimètre à eau pour établir la loi qui porte son nom et que Favre s'est servi de son calorimètre à mercure pour montrer que la loi de Joule s'applique aux éléments de piles eux-mêmes. Joule faisait passer le courant d'abord à travers une boussole des tangentes, ensuite dans une spirale de résistance connue et qui plongeait dans un calorimètre à eau ; la température qu'elle communiquait à cette eau permettait de calculer la chaleur développée dans la spirale.

Favre disposait dans un moufle de son calorimètre une petite pile de Smée, dans un deuxième moufle, en même temps ou séparément, une résistance connue, et il mesurait ainsi la somme des chaleurs ou chacune isolément.

Nous terminerons en nous arrêtant un instant sur le thermomètre de Riess et sur la mesure de la chaleur solaire.

Le thermomètre de Riess est une sorte de gros thermomètre à air (fig. 27), dont le réservoir est traversé par un fil de platine *s* enroulé en spirale et terminé à deux bornes *A* et *B*, qui peuvent être mises en communication par des fils métalliques avec les deux armatures d'une batterie. Un bouchon métallique *c* permet de fermer ou de mettre le réservoir en communication avec l'atmosphère. L'appareil peut recevoir une inclinaison et par suite une sensibilité variable.

Si l'on fait passer la décharge dans le fil, l'air intérieur s'échauffe, sa pression augmente, et le liquide est refoulé dans le tube; il est facile de trouver la relation qui lie ce déplacement à la quantité de chaleur dégagée.

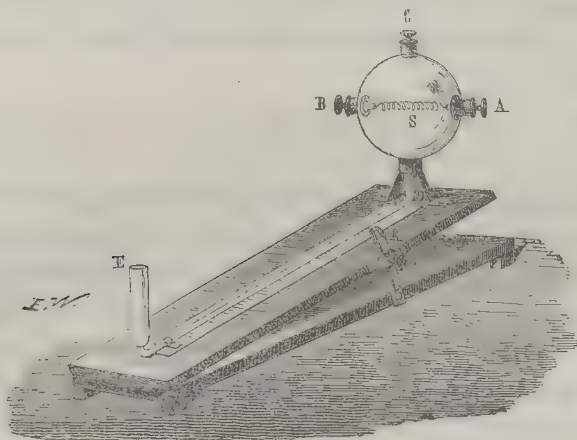


Figure 27.

Mesure de la chaleur solaire. — L'énergie cosmique nous arrive sous forme d'énergie radiante. Elle est la source de tout mouvement à la surface de notre globe. Les physiciens ont employé deux méthodes pour l'évaluer sous forme de chaleur. Dans chacune d'elles, on expose à la radiation solaire un corps de chaleur spécifique connue; mais dans un cas (*méthode dynamique* ou du *pyrhéliomètre*), on mesure la vitesse d'échauffement; dans l'autre cas (*méthode statique* ou *actinométrique*), on mesure l'excès final de température du corps sur le milieu ambiant.

La méthode dynamique a été préconisée par Pouillet (1). Son pyrhéliomètre est un vase cylindrique plat, dont la base antérieure de surface s est couverte de noir de fumée, tandis que les autres faces sont argentées et

(1) Compt. rend., t. VII.

polies. Il est rempli d'eau distillée et constitue un calorimètre de valeur m. Il reçoit le réservoir d'un thermomètre, et tout le système est mobile autour d'un axe perpendiculaire à la face exposée au soleil. Soit t l'accroissement de température éprouvé par l'appareil au bout de cinq minutes d'exposition au soleil. La chaleur absorbée sera

$$\frac{mt}{5s}$$

pendant une minute et sur un centimètre carré.

En realité, le noir de fumée ne possède pas un pouvoir absorbant absolu, et l'agitation est insuffisante pour uniformiser la températuture dans toute la masse de l'eau.

La méthode statique a été imaginée par de Saussure, qui, cherchant à comparer l'intensité de la radiation solaire au sommet des montagnes et dans les vallées, eut l'idée de soustraire au refroidissement par l'air un thermomètre, exposé au soleil, en l'enfermant daus une boîte de liège enduite de noir de fumée et recouverte par une lame de verre blanc.

Sous le nom d'actinomètre, l'appareil de de Saussure a été perfectionné par divers physiciens, entre autres par M. Crova (1) et par M. Violle (2).

M. Violle représente la quantité de chaleur reçue à la surface de la terre par la formule

$$Q = 2,54\,\alpha\,\frac{H + (Z - z)\,kf}{760}\,\varepsilon$$

α et k étant des constantes, H, Z, z, f, ε désignant la pression barométrique, la hauteur de la couche d'air à partir de la quelle il n'y a plus de vapeur sensible, la hauteur

(1) Compt. rend. de l'Acad. des Sc., t. LXXXI, p. 1205.
(2) Ann. Chim.-Phys., 5e série, t. X, p. 289.

du lieu d'observation, la tension moyenne de la vapeur d'eau entre Z et z, et enfin l'épaisseur atmosphérique en fonction de l'épaisseur au zénith prise pour unité.

§ V. — CHALEUR ANIMALE.

Chez tous les êtres vivants, les phénomènes de la vie sont liés à des actes chimiques qui mettent de la chaleur en liberté (1). Pendant longtemps on s'est représenté d'une manière trop simple le rapport qui existe entre les combustions lentes accomplies au sein de l'organisme et la quantité de chaleur résultante. On pensait que tous les phénomènes d'oxydation dont l'organisme est le siège servaient à fournir de la chaleur, et que les éléments oxydables de l'organisme et des matières alimentaires, notamment le carbone et l'hydrogène, dégageaient, par leur combustion, une quantité de chaleur égale, qu'ils fussent libres ou combinés. On sait maintenant que la chaleur de combustion d'un composé est inférieure à la

(1) « L'observation directe nous a démontré que, dans toute la série animale, la respiration est une source puissante de chaleur; en poursuivant l'étude de cette fonction dans les conditions physiologiques les plus variées, dans toutes les périodes du développement de l'animal et dans les diverses classes zoologiques, nous avons vu son activité se modifier de manière à maintenir l'harmonie la plus complète entre la production de chaleur et l'action des causes extérieures du refroidissement. Ces faits et ces discussions prouvent d'une manière indubitable que :

« 1º L'action de combustiou lente exercée sur les matériaux du sang par l'oxygène, que les surfaces respiratoires puisent incessamment dans le milieu ambiant et déversent dans l'économie, est la véritable et unique source de chaleur produite par les animaux;

2º Entre les animaux à *température constante* et les animaux à *température variable*, la différence provient uniquement de la quantité d'oxygène absorbé et de l'intensité des combustions respiratoires. » (Gavarret, De la chaleur produite par les êtres vivants, p. 315.)

somme de la chaleur de combustion de ses éléments, de toute la chaleur de formation de ce composé, et qu'une partie de la chaleur qui résulte des phénomènes chimiques se convertit en d'autres formes de l'énergie.

Les phénomènes chimiques de l'organisme consistent surtout daus l'oxydation des albuminoïdes, des glucoses et des graisses. Les produits ultimes sont l'anhydride carbonique, l'eau et l'urée. Si l'animal travaille, il y a surcroît d'oxydation; l'anhydride carbonique et l'eau augmentent; l'urée varie peu.

La détermination de la chaleur animale a été l'objet de nombreux travaux. Elle peut se faire directement, par le calorimètre, ou indirectement.

Méthodes directes. — Lavoisier employait son calorimètre à glace; Dulong et Despretz se servirent du calorimètre à eau. L'animal était placé dans une boîte métallique dont l'air était alimenté par un gazomètre, tandis que l'air expiré s'échappait par un tuyau. La boîte était disposée à l'intérieur du calorimètre, entouré lui-même de corps isolants. C'est là un procédé fort compliqué en raison des nécessités de la respiration; il n'est du reste applicable que sur des animaux de petite taille. En outre, les résultats obtenues sont toujours entachés d'erreurs. Hirn a cherché à calculer le nombre de calories produites par l'homme pendant le repos et pendant le travail musculaire. Rosenthal a décrit un calorimètre pour les recherches physiologiques. D'Arsonval a récemment construit des appareils calorimétriques d'une grande perfection, où les quantités de chaleur absorbées par le calorimètre s'enregistrent automatiquement; le calorimètre est d'ailleurs pourvu d'un régulateur automatique, et il est placé dans une enceinte à température constante.

Leyden, Winternitz ont fait de la calorimétrie locale,

en opérant sur une partie du corps, la jambe par exemple, ou même une surface beaucoup moindre.

Liebermeister a imaginé un procédé calorimétrique, dit des *bains froids ou chauds*, qui est du reste passible de nombreuses objections.

Méthodes indirectes.— On calcule la quantité de chaleur produite par un animal à sang chaud d'après la quantité de matériaux nutritifs brûlés. Admettons avec Ranke, que la ration alimentaire normale de l'homme se compose, en vingt-quatre heures de 100 gr. d'albumine, 100 gr. de graisse et 240 gr. de fécule. Admettons encore que la graisse et la fécule soient transformées en eau et en anhydride carbonique, et que l'albumine fournisse par sa décomposition 1/3 de son poids d'urée. Partons des équivalents calorifiques de ces quatre substances déterminés par Frankland (1), nous arrivons pour la chaleur résultante, au chiffre de 2272 calories correspondant à environ 1,000,000 de kilogrammètres. C'est là la production brute de chaleur. Une partie sert à échauffer les aliments et l'air inspiré ; une autre à évaporer l'eau à la surface de la peau et des poumons ; une troisième est convertie en travail par la machine animale ; le reste enfin sert à échauffer le corps, et disparaît à l'extérieur par rayonnement et par contact puisque la température du corps est stationnaire. C'est cette dernière portion de chaleur que le calorimètre mesure. — Les 2272 calories produites par un adulte en vingt-quatre heures

(1) Le procédé employé par Frankland pour mesurer la chaleur produite par la combustion des aliments et de certains produits d'excrétion (urée, acide urique, etc.) consistait à faire brûler un mélange de ces corps et de chlorate de potasse dans un tube métallique plongé au milieu d'un calorimètre à eau ; on retranchait de la chaleur totale mesurée la chaleur de décomposition du chlorate de potasse, qui avait été déterminée une fois pour toutes.

suffiraient pour élever son corps de 2° C. par heure. Ces chiffres s'appliquent à l'animal adulte, chez qui il existe un état d'équilibre entre les recettes et les dépenses de matériaux combustibles. Chez les animaux en voie d'accroissement, le poids du corps etla composition chimique des tissus changeant continuellement la chaleur de combustion des aliments ne pourrait pas servir à calculer la chaleur produite dans l'organisme.

L'œuf de l'oiseau en voie de développement est le siège de légers phénomènes d'oxydation : cependant l'incubation absorberait au lieu de dégager de la chaleur (1). Le développement de l'embryon serait donc accompagné de réactions chimiques en majeure partie endothermiques.

Les idées actuelles sur la chaleur animale et les procédés physiques de mesure nous éloignent singulièrement de l'époque où, ainsi que le dit M. Gavarret « entraînés par l'anathème lancé par Bichat contre l'application des sciences physiques à l'explication des phénomènes des corps vivants, la plupart des physiologistes s'écartaient de la route qui eut pu les conduire à la vérité, repoussaient avec dédain ou n'acceptaient qu'avec une extrême défiance les idées empruntées à la physique et à la chimie, s'épuisant en efforts stériles pour trouver, dans le jeu des *propriétés vitales*, ou dans les fonctions du système nerveux, une théorie de la calorification. »

On reconnaît de nos jours que les lois de la nature sont immuables et que les corps organisés ne sauraient s'y soustraire. L'organisme de l'homme aussi bien que celui des autres animaux est soumis aux deux grandes

(1) A. Moitessier. Sur la chaleur absorbée pendant l'incubation. — Compt. rend., janv. 1872.

lois de la conservation de la matière et de l'énergie « il n'y a qu'une physique, qu'une chimie, qu'une mécanique générale, dans laquelle rentrent toutes les manifestations phénoménales de la nature, aussi bien celles des corps vivants que celles des corps bruts (Cl. Bernard). » Loin d'être *accessoire*, la physique, dans son acception la plus large, embrasse la physiologie, qui, en définitive, n'étudie pas autre chose que les transformations de l'énergie dans les organismes.

TABLE DES MATIÈRES

Deuxième partie — Calorimétrie.

Paris. — Typ. A. PARENT, A. DAVY, succ., imp. de la Faculté de médecine, 52, rue Madame et rue Corneille, 3